

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 33/18
C09C 1/30
C11D 3/12

(45) 공고일자 2000년03월 15일
(11) 등록번호 10-0249592
(24) 등록일자 1999년 12월 27일

(21) 출원번호	10-1997-0011403	(65) 공개번호	특 1997-0065409
(22) 출원일자	1997년03월29일	(43) 공개일자	1997년 10월 13일
(30) 우선권 주장	196 12 501.4 1996년03월29일 독일(DE)		
(73) 특허권자	데구사 (악티엔)게젤샤프트 볼커 버그달 독일 60311 프랑크푸르트(마인) 바이스프라우엔슈트라세 9		
(72) 발명자	룩스 하인쯔-권터 독일 데-63538 그로스크로첸부르크 폰-베링-슈트라세 34 마이어 칼 독일 데-53347 알프터 로이스도르퍼 벡 5 윌러 아스트리트 독일 데-63571 겔른하우젠 마인슈트라세 19 오일윌러 톨프 독일 데-63454 하나우 라이나우어 슈트라세 27 람프 안야 독일 데-63517 로덴바흐 포르스트슈트라세 15		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 정훈

(54) 부분 소수성 침강 실리카

요약

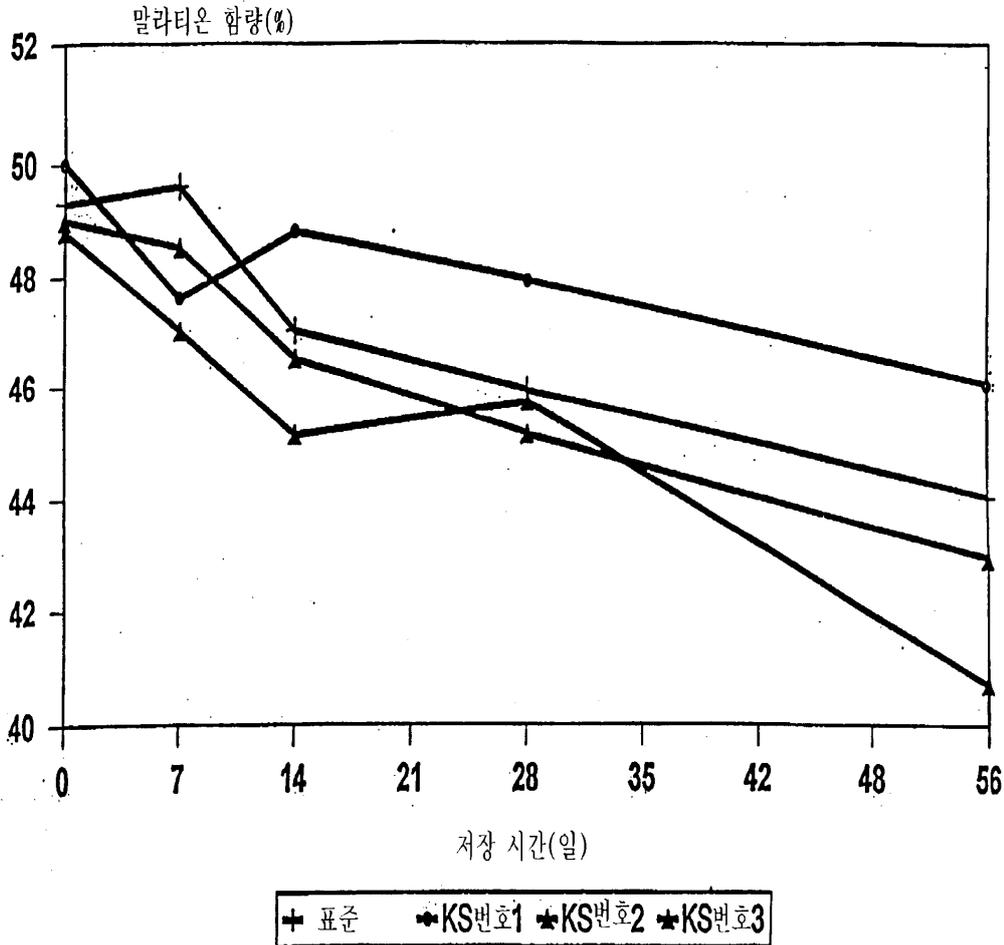
메탄올 습윤도가 10 내지 49%이고, 특히 DBP 흡수도(건조 물질)가 250g/100g이상이며 평균 입자 크기가 1 내지 12 μ m이고/이거나 탄소 함량이 0.3 내지 1.85%이며/이거나 건조 감량이 2.6 내지 10.0%이고/이거나 pH값이 5.5 내지 10.0임을 특징으로 하는 부분 소수성 침강 실리카는 일정량의 발수제를 매우 짧은 체류 시간과 낮은 pH값에서 침강 실리카 현탁액과 혼합하고, 고형 물질을 여과하여 제거하고, 염이 제거되도록 세척하고, 건조시키며, 열로 후처리하고 분쇄함으로써 제조된다.

부분 소수성 침강 실리카는 활성 물질 배합물과 가수분해 민감성 물질의 활성 물질 배합물 및 소포제에 사용된다.

대표도

GC(WHO)를 사용한, 54℃에서 저장 후의 부분 소수성 캐리어에서의 50WP 말라티온의

활성 물질 안정성



명세서

도면의 간단한 설명

도1 내지 도5는 침강 실리카를 사용하여 제조한 활성 물질 배합물의 활성 물질 안정성에 대한 결과를 나타내는 그래프이고,

도6 및 도7은 광유와 실리콘 오일로 가공한 실리카의 1개월 후 및 3개월 후의 안정성 시험 결과를 도시한 것이며,

도8은 침강 실리카의 소포 효과를 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 부분 소수성 실리카, 이의 제조방법, 가수분해 민감성 활성 물질에 대한 캐리어로서의 용도에 관한 것이다.

소포제 제조용 소수성 액체에서의 소수성 실리카의 용도는 문헌[참조 : DE-C2829906; US-A 4377 493; DE-C 3411 759; US-A 4344 858; Kalman Koczo et al., Journal of Colloid and Interface Science 166, 225-238 (1994), WO 95/05880]에 공지되어 있다.

공지된 소포제는 비극성 오일과 소수성 입자의 혼합물로 이루어진다. 고형분 함량은 통상 1 내지 20%이다. 이러한 혼합물은 오일 또는 소수성 입자 단독으로 사용할 때보다 더 효과적인 소포제이다. 소포제는 섬유, 제지, 페인트, 도로 및 세제 산업에 사용된다.

공지된 작물 보호제는 실제로 습윤성 분말 상태로 더스트 농축물, 분산성 입상으로서 또는 유화성 농축물로서 사용된다

공지된 습윤성 분말(WP)은 임의로 첨가하는 첨가제 뿐만 아니라 살충제 활성 물질, 캐리어, 분산제 및 습윤제의 성분으로 이루어진다.

이러한 성분을 완전히 예비 혼합한 후 굵게 분쇄(milling)하고 이어서 미세분쇄한다. 수성 분무제 상태로 사용한다.

공지된 더스트 농축물은 활성 물질과 충전제만으로 이루어진다. 배합물은 습윤성 분말의 배합물과 동일하다 그러나, 미세 분쇄는 종종 생략된다.

더스트를 카울린, 탈크 또는 백운석과 같은 무기 충전제와 혼합한 후에 더스트(DP)로서 적용시킨다. 공지된 분산성 입상(WG)은 임의의 기타 첨가제 뿐만 아니라 살충제 활성 물질, 캐리어, 분산제 및 습윤제로 이루어진 고형 배합물이다. 이 혼합물을 미세하게 분쇄시킨 다음 공지된 방법을 사용하여 입상화한다. 수성 분무제 상태로 사용한다.

공지된 유화성 농축물(EC)은 액체이고 용매 함유 성분을 함유한다. 용매가 환경에 미치는 병폐를 막기 위해 유화성 농축물을 고형 배합물로 바꾸려는 시도를 하고 있다.

소수성 침강 실리카를 작물 보호제, 병충해 방제제 또는 농축된 소 사료에서 캐리어로서 사용하는 것이 문헌(참조 : DE-B 16 19 865)에 공지되어 있다. 통상적으로 사용된 실리카는 높은 오일 흡수도와 높은 흡수력을 갖는다.

그러나, 가수분해에 민감한 활성 물질을 함유하는 제제 제조에 공지된 침강 소수성 실리카를 사용하면 활성 물질의 저장 안정성이 감소하는 단점이 있다. 이는 특히 가수분해에 민감하기 때문에 지금까지 유화성 농축물로서만 추가로 제조될 수 있는 작물 보호제로 사용되는 활성 물질에 적용된다.

예를 들어, 문헌(참조 : DE 26 28975C2, DE-C 27 29 244, DE-A 24 35 860, EP-A 492 124, DE-A 25 13 608)에 따르는 침강 실리카와 같은 공지된 소수성 침강 실리카는 완전히 소수성화되기 때문에 배합물에 다량의 습윤제를 필요로 하는 단점이 있다.

따라서, 본 발명은 활성 물질의 저장 안정성을 더 연장시키는 화학 산업에서의 활성 물질 뿐만 아니라 작물 보호제 또는 사료와 같이, 특히 가수분해 민감성 활성 물질에 대한 캐리어를 제공하는 것을 목적으로 한다.

소포제를 사용하는 경우, 공지된 실리카는, 특히 저점도 오일을 사용하고 고형분 함량이 낮은 소포제를 더 오랜 기간 동안 저장할 때 침전되는 단점이 있다. 공지된 실리카의 침전화로 소포 활성도가 저하된다. 더욱이, 소포제 사용 전에 침전된 실리카를 힘든 공정으로 다시 교반시켜야 한다. 침전되는 경향을 방지하기 위해, 공지된 실리카(상품명 : Degussa Technical Bulletin Pigments NO. 42, page 11) 뿐만 아니라 예를 들어 열분해법 실리카와 같은 소포 혼합물에 분산제를 가할 필요가 있다. 이는 소포 배합물의 변화로 추가 시험이 요구되므로 생산비용이 더들게 되고 분산제로 가공하는 공정 단계가 추가됨을 의미한다.

예를 들어, 소포 활성 물질은 높은 분산액 안정성을 성취하기 위해서 소포 오일과 유화제의 혼합물에 먼저 소수성 실리카를 가한 다음 더 교반하면서 친수성 실리카를 필요량 가하는 방법으로 제조될 수 있는 것으로 DE 28 29 906 C3에 공지되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 실리카를 한 번의 공정으로 소포 오일 속에서 교반한 다음 분산시킬 수 있기 때문에 추가의 공정단계 없이 안정한 소포 분산액을 수득할 수 있는 장점이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은, 메탄올 습윤도가 10 내지 49%인 점이 특징인 부분 소수성 침강 실리카이다. 본 발명의 침강 실리카는 DBP 흡수도(건조 물질)가 250g/100g(DBP 수) 이상이고 임의의 평균 입자 크기가 1 내지 12 μm 이다.

본 발명의 부분 소수성 침강 실리카는 탄소 함량이 0.3 내지 1.85%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5%이고/이거나 pH값이 5.5 내지 10이고/이거나 건조 감량이 2.6 내지 10%, 바람직하게는 3 내지 6%이다.

특히, 본 발명의 부분 소수성 침강 실리카는 다음 물리화학적 특성값 중 하나 이상을 가질 수 있다;

표면 (BET), m ² /g	75-250
템퍼링 밀도, g/l (DIN ISO 787/11)	70-150
건조 감량 2h/105°C, % (DIN ISO 787/2)	2.6-10.0
2h/105°C에 대한 적열 감량 건조 물질, % (DIN ISO 3262/11)	2.5-7.5
pH값, 5% (메탄올-수용액) (DIN ISO 787/9)	5.5-10
전도도 (메탄올-수용액) (μS/cm)	600 이하
DBP 흡수도, 건조 물질, g/100g	250 이상
메탄올 습윤도, 적정, %	10-49
평균 입자 크기, 쿨터 카운터, μm	1-12
탄소 함량, %	0.3-1.85
SiO ₂ , % (DIN SIO 3262/19)	98 이상

실리카는 위에 기술된 특징을 수득하기 위해 이의 생산 후 및/또는 또한 이의 생산 도중에 발수제로 처리시킨 침강 실리카일 수 있다.

침강 실리카는 문헌[참조 : Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, volume 21, pages 458-473 (1988)]에 공지되어 있다.

완전 소수성 실리카의 제법은, 예를 들면, 문헌(참조 : DE 44 19 234 A1, DE-C 27 29 244, DE 26 28 975 C2 및 DE-OS 21 07 082)에 공지되어 있다. DE 26 28 975 C2 및 DE-C 27 29 244는 완전 소수성 침강 실리카에 관한 것이다. 나머지 두 개의 특허 명세서 또는 심사되지 않고 공개된 독일 특허는 본 발명의 침강 실리카의 특징과 동일하지 않고 상이한 물리화학적 특징을 갖는 완전 소수성 및 부분 소수성 실리카, 열분해법 실리카에 관한 것이다. 살충제 과립에 흩뿌리기(dusting)시키기 위한 완전 소수성 열분해법 실리카의 용도는 DE 29 28 585 A1에 기술되어 있고, 활성 물질 배합물에 첨가제로서 열분해법 실리카의 용도는 EP 0 111 112 A1에 설명되어 있다.

본 발명의 부분 소수성 침강 실리카는 침강 실리카 85 내지 98중량% 및 발수제 15 내지 2중량%(탄소 함량이 32.4%인 실리콘 오일)로 이루어질 수 있다. 목적하는 발수도를 수득하기 위해서, 발수제의 필요량을 고전단력을 사용하여 매우 짧은 체류 시간과 낮은 pH값을 갖는 주어진 비율에 따라 공지된 방법을 사용하여 제조된 침강 실리카 현탁액과 혼합하고, 발수제 함유 침강 실리카 현탁액을 여과하여 염이 제거되도록 세척하고, 공지된 방법을 사용하여 발수제와 균일하게 혼합된 침강 실리카 여과물 케이크를 건조시키며, 열 후처리 또는 템퍼링(tempering) 후 기계적 분쇄 또는 방사선 조사 분쇄를 실행함으로써 제조될 수 있다.

특히, 실리콘 오일을 공지된 공정을 사용하여 생산된 침강 실리카 현탁액과, 상간 이동 물질(phase transmitters)(예를 들어, 습윤제, 유화제)을 첨가하거나 첨가하지 않고서, 고전단 에너지를 사용하여 균질하게 혼합할 수 있다.

사용할 수 있는 연속 전단 장치는 울트락 투락스(Ultra Turrax), 코토프-미쉬시렌(Kothoff-Mischsirene) 또는 라인휘테(Reinhutte) 혼합기이다. 다음, 발수제와 균일하게 혼합된 침강 실리카 현탁액을 공지된 여과 기구[예를 들어, 챔버 여과 압착기(chamber filtration press), 회전 여과기(rotary filter)]를 사용하여 분리하고 발수제를 함유하는 고형 물질을 세척하여 염을 제거한다. 이렇게 하여, 침강 실리카 여과물 케이크로 발수제를 완전히 용해시킨다. 수득된 여액은 더 이상 유기 규소로 오염되지 않으며, 결과 측정된 TOC 함량은 10mg/l 미만이다.

혼합 공정에서 사용된 침강 실리카 현탁액과 발수제는 다음의 물리화학적 재료 데이터로 특징지어진다.

침강 실리카 A(물질 데이터는 발수제를 첨가하지 않고서, 침강 실리카 샘플을 여과, 세척하고 건조시킨 것에 대한 것이다);

DIN 66131에 따른 BET 표면	150±50 [m ² /g]
EM 포토스(photos)로부터의 1차 입자의 평균 크기	15-25 [nm]
DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 후의 건조 감량	2.5-4.5 [%]
적열 감량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	3±0.5 [%]
pH값(DIN 53200에 따른 5% 수성 분산액 중에서 측정)	3.5-6.5
전도도(4% 수성 분산액 중에서 측정)	1000미만 [μS]
SO ₃ 함량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	0.3 [%]
Na ₂ O 함량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	0.3 [%]

침강 실리카 B(물질 데이터는 발수제를 첨가하지 않고서, 침강 실리카 샘플을 여과, 세척하고 건조시킨 것에 대한 것이다) :

DIN 66131에 따른 BET 표면	300±50 [m ² /g]
EM 포토스(photos)로부터의 1차 입자의 평균 크기	10-15 [nm]
DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 후의 건조 감량	2.5-4.5 [%]
적열 감량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	3±0.5 [%]
pH값(DIN 53200에 따른 5% 수성 분산액 중에서 측정)	3.5-6.5
전도도(4% 수성 분산액 중에서 측정)	1000미만 [μS]
SO ₃ 함량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	0.3미만 [%]
Na ₂ O 함량(DIN 55921에 따른 105℃에서 2시간 동안 건조시킨 물질에 관한)	0.3미만 [%]

소수성화를 위해, 특히 발수제로서 점도가 20 내지 1000mPas, 바람직하게는 50mPas인 디메틸폴리 실록산으로 이루어진 실리콘 오일을 사용할 수 있다. 또한 R₂R'Si(단, R=CH₃O-, C₂H₅O- 또는 Cl R'=CH₃- 또는 C₂H₅), HMDS(헥사메틸 디실라잔), D4(옥타메틸 테트라실록산), D6, D8, R₃Si-C_nH_{2n+1}' (단, n=1 내지 18,

R=CH₃O-, C₂H₅O- C₃H₇O-, 또는 Cl-), 특히 Si 108(트리메톡시옥틸 실란), Si 116, 폴리메틸 실록산, 폴리메틸 실록산 유화제, (트리메틸옥시헥사데실 실란), 아미노프로필 실란, 비닐 실란 또는 메타크릴성 실란을 사용할 수 있다.

발수제와 균일하게 혼합된 생성 침강 실리카 여과물 케이크를 후속 공정 단계에서 공지된 응집체 건조방법으로 건조시킨다. 여과물 케이크를 함유하는 발수제를 건조시키기 위한 건조 응집체는 밴드 건조체(band dryer) 또는 스프인-성광 건조체(spin-flash dryer)일 수 있다. 목적하는 발수도를 성취하기 위해서, 발수제를 함유하는 건조 생성물을, 300℃ 내지 400℃에서, 바람직하게 불연속적으로 30분 내지 60분 동안 350℃에서 열로 후처리시키고, 교반기 용기를 전기적으로 가열시키거나 연속적으로 열로 처리하거나 탬퍼링시킨 이중(double screw) 반응기를 전기적으로 가열시킨 다음 기계적으로 분쇄시키거나 제트 밀(jet mills)을 사용하여 분쇄시킨다.

공지된 공정과 원칙적으로 비교할 수 있는 위에서 기술된 제조와 비교할 때, 본 발명의 부분 소수성 침강 실리카를 당해 분야로부터 추론될 수 없는 다음의 습윤 발수 공정에 따라 특별히 제조할 수 있다 :

폴리메틸 실록산 0.424kg/h의 물질 스트림(stream)을 고전단 에너지 투입량을 갖는 연속적인 혼합기를 사용하여 pH값 3과 혼합되는 두 성분의 온도 25±5℃를 유지하면서, 공지된 제조공정을 사용하여 제조된 고형분 함량이 85g/l인 수성 침강 실리카 현탁액 160kg/h의 물질 스트림에 가한다. 이렇게 하여, 혼합기에서의 체류 시간은 5초를 초과하지 않는다. 피복 공정을 위한 코맨드(command) 기준 투입량으로 혼합된 두 개의 물질 스트림의 활성 물질 부분들의 상호간의 비율을 나타내는 단위가 없는 피복 지수 Bi가 되도록 취한다. 본 발명의 침강 실리카의 소수성의 성질을 성취하기 위해서는 32의 피복 지수가 요구된다.

다음에 실리콘 오일로 도포된 침강 실리카를 후속적인 후반응 시간을 사용하지 않고서 공지된 공정을 사용하여 분리하고, 전해질이 거의 제거되도록 세척하고, 105℃에서 건조시키고, 370℃에서 1.0시간 동안 탬퍼링시킨 다음 분쇄시킨다.

본 발명의 실리카는 혼합기에서 특히 낮은 pH값과 짧은 체류 시간으로 제조될 수 있음이 밝혀졌다.

발수성의 척도인 메탄올 습윤도는 다음과 같이 측정된다 :

1. 기본 원칙

가수분해되지 않는 유기 그룹으로 표면이 개질된 실리카는 일반적으로 물에 습윤되지 않는다. 그러나, 이러한 실리카는 메탄올/물 혼합물을 사용하여 습윤시킬 수 있다. 이 혼합물에서의 메탄올 비율(중량%로 표현)은 개질된 실리카의 발수성의 척도이다 메탄올의 비율이 높을수록 물질의 소수성이 더 커진다.

2. 기구 및 시약

농금이 있는 20ml 메스 피펫

250ml 분액 판넬

메탄올 (시판용)

3. 방법

소수성 실리카 200mg과 물 50ml를 250ml 분액 판넬에 넣는다. 실리카는 수면에 뜬다. 다음, 메탄올로 채운 메스 피펫의 끝을 수층에 침지시키고(실리카와 순수한 메탄올이 직접 접촉되는 것을 막기 위함) 메탄올을 서서히 적가한다. 이리하여, 액체가 소용돌이 치도록 분액 판넬을 손으로 회전시켜 흔들어 준다. 고형 물질이 습윤될 때까지 메탄올을 가한다. 이는 a) 실리카가 더 이상 수층(이미 메탄올 함유)의 표면 전체에 분포되지 않으며 상대적으로 투명하고, 막이 없는 액체를 관찰할 수 있는 경우, b) 분액 판넬기벽에서 상 계면(phase limiting surface)에 실리카 막 형성이 없어지는 경우 및 c) 분액 판넬을 흔들었을 때 습윤 실리카 응괴가 분액 여과기 기벽에 부착되어 있는 경우이다.

4. 계산

메탄올 습윤도를 다음 수학식에 따라 메탄올/물 혼합물의 메탄올 중량%로 구한다.

[수학식 1]

$$\text{메탄올 습윤도} = \frac{0.79x \cdot 100}{0.79 + 50}$$

상기 식에서, x는 ml 단위의 메탄올 소비량이다.

본 방법에서, 메탄올 소비량은 동일한 실험자와 동일한 샘플이라도 2ml의 차이가 있을 수 있다.

침강 실리카의 흡수도 척도인 DBP 흡수도(DBP-수)는 다음과 같이 결정한다 ;

1. 기본 원칙

디부틸프탈레이트 수를 브라벤더 플라스토그래프(Brabender pastograph)를 사용하여 측정한다. DBP 수는 분말 상태에서의 액체 흡수도 또는 생성물의 흡수 능력의 척도이다. 흡수 능력은 수분 함량, 조립도 및 관찰 재료의 초기 질량에 좌우된다.

2. 기구 및 시약

플로터(plotter)가 있는 브라벤더 플라스토그래프

멀티-도시매트(Multi-Dosimat) E 415(501)[제조원 ; 메트롬(Metrohm)]

디부틸프탈레이트

3. 방법

실리카 12.5g을 브라벤더 플라스토그래프의 훈련기에 가한다. 계속해서 혼합하면서(훈련기 패들의 회전 속도 125rpm) 디부틸프탈레이트를 4ml/분의 속도로 혼합물에 흘려 넣는다. 전력 소비량은 혼합 동안 낮다. 측정이 끝나가게 되면 혼합물의 유동이 약해진다. 이 사실은 눈금으로 나타나는 전력 소비량의 증가로서 알 수 있다. 눈금이 300을 가리키면 DBP의 첨가는 자동적으로 중지된다.

4. 계산

DBP의 밀도는 1.047g/ml이다.

[수학식 2]

$$\text{DBP 흡수도 중량\%} = \frac{\text{mlDBP} \cdot 1.047 \cdot 100}{12.5}$$

DBP 흡수도는 무수의 건조 물질과 관련되어 있다. 더 높은 수분 함량을 갖는 침강 실리카를 사용하는 경우, 이러한 침강 실리카가 DBP 수를 측정하기 전에 건조되지 않으면 보정표를 사용하여 보정해야 한다. 보정표를 사용하면 건조 침강 실리카의 측정값과 비교할 때 명백한 편차가 있음을 알 수 있다.

디부틸프탈레이트 흡수도에 대한 보정표-무수-

(수득된 값에 물 함량에 상응하는 보정값을 더한다)

% 물 → ↓	.0	.2	.4	.6	.8
	% 디부틸프탈레이트				
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

DBP 흡수도

초기 중량 12.5g F=8.376

ml DBP 소비량 → ↓	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	% DBP 흡수도									
15	126	126	127	128	127	130	131	132	132	133
16	134	135	136	137	137	138	139	140	141	142
17	142	143	144	145	146	147	147	148	149	150
18	151	152	152	153	154	155	156	157	157	158
19	159	160	161	162	162	163	164	165	166	167
20	168	168	169	170	171	172	173	173	174	175
21	176	177	178	178	179	180	181	182	183	183
22	184	185	186	187	188	188	189	190	191	192
23	193	193	194	195	196	197	198	199	199	200
24	201	202	203	204	204	205	206	207	208	209
25	209	210	211	212	213	214	214	215	216	217
26	218	219	219	220	221	222	223	224	224	225
27	226	227	228	229	230	230	231	232	233	234
28	235	235	236	237	238	239	240	240	241	242
29	243	244	245	245	246	247	248	249	250	250
30	251	252	253	254	255	255	256	257	258	259
31	260	260	261	262	263	264	265	266	266	267
32	268	269	270	271	271	272	273	274	275	276
33	276	277	278	279	280	281	281	282	283	284
34	285	286	286	287	288	289	290	291	291	292
35	293	294	295	296	297	297	298	299	300	301
36	302	302	303	304	305	306	307	307	308	309
37	310	311	312	312	313	314	315	316	317	317
38	318	319	320	321	322	322	323	324	325	326
39	327	327	328	329	330	331	332	333	333	334
40	335	336	337	338	338	339	340	341	342	343
41	343	344	345	346	347	348	348	349	350	351
42	352	353	353	354	355	356	357	358	358	359
43	360	361	362	363	364	364	365	366	367	368
44	369	369	370	371	372	373	374	374	375	376
45	377	378	379	379	380	381	382	383	384	384

입자 크기 결정(쿨터 카운터)

적용 : 실리카의 입자 크기(특징적인 입자 크기 곡선) 측정은 쿨터 카운터를 사용하여 수성 전해질 용액에서 실시한다(아이소톤(isotone) II).

측정 방법 :

비이커(카운트 당 2개), 전자석 및 피펫 팁에 5 내지 6bar의 질소 스트림을 분진이 발생하지 않도록 취입시킨다. 다음에 비이커를 분진이 없는 렌즈용 용지위에 뒤집어 놓고, 자석과 피펫 팁을 또한 질소 스트림 취입시킨 페트리 접시에 놓는다.

검사할 물질 0.100g을 분석용 저울로 칭량하고 비이커에 옮긴다. 전자석을 넣고, 먼저 소량의 등장성 용액으로 습윤시킨 다음 아이소톤으로 60ml 표선까지 채운다. 다음, 현탁액을 전자기식 교반기를 3(눈금 범위 1 내지 10)으로 셋팅하여 1/2분 동안 교반한다. 다음, 비이커를 초음파욕 속에 고정시키고 정확히 1분 동안 초음파 처리한다. 이 과정에서, 초음파욕의 증류수에 침지된 깊이가 비이커의 60ml 표선에 정확하게 도달하도록 주의해야 한다. 초음파 처리후, 비이커를 전자기식 교반기에 놓고 현탁액의 샘플을, 교반하는 동안(다시 3으로 셋팅) 자동 피펫을 사용하여 옮긴다. 옮긴 전체량을 카운트용으로 사용한다. 조금 더 소량의 현탁액이 필요하다면, 소량의 현탁액을 피펫 끝으로 뽑아낸다.

두 번째의 100ml 비이커를 아이소톤 II 용액으로 채우고, 비이커 형틀에 놓고 모세관(100 μ m)과 교반기를 침지시킨다. 교반기는 온화한 속도로 셋팅시킨다.

용액 및 기구;

100ml 비이커

자동 피펫(상품명 : Pipetman, 제조원 : Gilson)

플라스틱 피펫 팁

전자기식 교반기 및 전자석(길이 : 3mm)

초음파욕 : 반델린(Bandelin), 소노렉스(Sonorex) RK 102

분석용 저울

분진이 없는 렌즈용 용지

건조 장치와 노즐이 있는 질소 병

페트리 접시

스톱워치

그레인 분석 용지

아이소톤 II 용액

클터 카운터 : 모델 TA II

본 발명의 실리카는 가수분해에 민감한 활성 물질을 갖는 작물 보호제의 제조에 사용될 수 있다. 그리하여 외부에 판지 포장재를 댄 수용성의 포일 백(foil bags)에 사용될 수 있는 습윤성 분말 또는 수 분산성의 과립을 제조할 수 있다. 이는 운반 동안, 유해 물질 분류, 폐기 포장재의 감소 및 이에 관련된 비용 절감의 장점을 성취한다.

특히, 본 발명의 실리카는 인산 에스테르 그룹(말라티온, 디아지논 등)의 활성 물질을 사용하는 경우 사용될 수 있다.

활성 물질마다의 적용 형태는 유사하게 제제화된다.

예를 들어 작물 보호제와 같은 본 발명의 실리카를 사용하여 제조된 활성 물질 배합물은 추가로 활성 물질의 저장 안정성이 긴 장점이 있다.

50WP 말라티온의 저장 및 활성 물질 안정성

50WP 말라티온으로서의 제조 :

먼저 베살론 S(Wessalon S)와 습윤제 암포락 X10(Ampholak X10)을 사용하여 1:1의 비율로 예비혼합물을 제조한다. 비교 물질로서의 베살론 S와 부분 소수성 침강 실리카 28g을 500ml 쿼피트(Quickfit) 교반 기구로 간단히 유동화시킨다. 다음, 말라티온 52.1g(96%)을 엠피콜 LZ/P(Empikol LZ/P) 분산제 3.0g과 예비혼합물 6g을 가하기 전에 점차로 적가한다. 이어서 여과물(Rollokalk) 10.9g을 여기에 혼합하고 혼합물을 투볼라(Turbula) 혼합기를 사용하여 균질화시킨다.

샘플은 실온에서 4일 동안 저장함으로써 안정화된다. 다음, CIPAC 현탁액과 말라티온 함량의 초기값은 CIPAC에 따라 측정한다. WHO에 따르는 말라티온과 WHO에 따르는 이소말라티온의 초기값도 4일 후에 측정하고 난 다음 샘플을 54°C에서 저장하고 7일, 14일, 28일 및 56일 후에 측정한다.

54°C에서 저장전 및 저장후의 CIPAC-12/3(M) 1에 따른 현탁액 시험 :

본 방법은 광원으로서 UV를 사용하는 분광학적 분석법이다. 말라티온을 Na-00-디메틸디티오포스페이트 속에서 알칼리와 반응/가수분해시키고 Cu/Fe 용액을 황색의 구리 착물로 전환시키고 420 μ m에서 측정한다. 본 방법의 경우에 습윤제의 말라티온 방출에 대한 영향은 클 것으로 예상된다. 54°C에서 저장전 및 저장후의 가스 크로마토그래피를 사용하는 WHO/SIF/10.R5에 따른 말라티온 함량 시험 ;

본 방법은 고정상(칼럼)과 캐리어 가스의 스트림 사이에 상이한 속도/체류 시간을 나타내는 물질-특이적 분배를 통해 물질 혼합물을 분리하는 것에 기초를 둔다. 본 방법에서, 실리카로부터 말라티온의 분리동안 용매와 실리카 사이에 소수성의 실리카 형태에 적합한 추출 평형을 이루는 것으로 예상된다. 습윤제는 어떤 영향도 거의 미치지 않을 것이다.

54°C에서 저장전 및 저장후의 HPLC를 사용하는 WHO/SIF/10.R5에 따른 말라티온 함량 시험 ;

이소말라티온 함량을 측정하기 위해서, 50W 말라티온 0.6g을 칭량하고 65% 수성 아세토니트릴 용액과 30분 동안 혼합한다. 샘플을 원심분리하고 여과한 후 기준 용액과 대조하여 측정한다. 본 방법으로 또한 용매와 실리카 사이에 소수성의 실리카에 적합한 추출 평형을 이루는 것으로 예상된다. 습윤제는 어떤 영향도 거의 미치지 않는다.

1:1 말라티온 농축물의 저장 및 활성 물질 안정성 ;

활성 물질 용액(96%)은 1:1의 비율로 부분 소수성 캐리어에 적용된다. 다음 이 혼합물을 저장 안정성에 대해 시험한다. 이러한 방법으로 수득된 값은 캐리어의 영향만을 받는다.

실시에 부분에서 사용된 시험의 기술 ;

말라티온 1:1 배합물

말라티온 28g(96%)을 30분 내에 캐리어 28g에 적가한 다음 3분 동안 후교반하고 투볼라 혼합기에서 5분 동안 셋팅된 배지에 혼합한다.

혼합물은 앞서 배합된 50WP 말라티온(소수성 캐리어 28g + 말라티온 52.1g + 나머지 배합물 성분)과 비교하여 현저히 건조한 것이 증명하다.

54℃에서 저장전 및 저장후의 UV/VIS에 의한 CIPAC 12/3 (M1) 1에 따른 말라티온 함량 시험

50WP 말라티온과 동일하게 저장

54℃에서 저장전 및 저장후의 GC에 의한 HWO/SIF/10.R5에 따른 말라티온 함량 시험 50WP 말라티온과 동일하게 저장

[표 1]

침강 실리카	적정된 메탄올 습윤도 %	pH	표면 m^2/g	DBP 흡수도 원료 g/100g	DBP 흡수도 무수 g/100g	탄소 %	평균 입자 크기 쿨터 카운터 μm
표준(베살론 S)	-	6.3	182	240	272	0.05	8.2
실리카 번호 1(비교)	43	7.5	121	291	297	2.4	7.7
실리카 번호 2(비교)	48	7.8	189	260	282	2.3	5.3
실리카 번호 3	20	7.8	209	259	283	1.5	5.3
실리카 번호 4	28	7.3	94	233	250	1.0	11.8
표준(지퍼나트 D10)	62	9.4	113	n.c.	n.c.	2.0	4.3
실리카 번호 5	49	6.9	150	226	257	0.5	7.4
실리카 번호 6	49	7.7	160	235	265	0.9	3.5

침강 실리카	다짐 밀도 g/l	진조 감량 %	적설 감량 %	진도도 $\mu S/cm$	채 잔사 막커 (Mocker) $>45\mu m$ %	SiO ₂ %	Na ₂ O %	Fe ₂ O ₃ ppm	SO ₃ 로서의 설페이트 %
표준(베살론 S)	107	5.3	4.4	710	0.05	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
실리카 번호 1(비교)	152	0.7	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
실리카 번호 2(비교)	139	2.8	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
실리카 번호 3	122	3.2	3.8	62	0.02	99.5	0.15	315	0.03
실리카 번호 4	125	4.9	2.8	124	0.02	99.1	0.20	347	0.08
표준(지퍼나트 D10)	106	2.8	6.2	330	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
실리카 번호 5	133	5.0	3.9	390	0.04	98.8	0.68	346	0.8
실리카 번호 6	96	4.7	4.3	380	< 0.01	98.9	0.93	334	0.95

n.c. = 계산되지 않음

[표 2]

시행 결과(캐리어로서 사용)

기술상 적용 결과 및 50WP 말라티온의 활성 물질 검사 결과

		표준(베살론 S)	참가 실리카 번호 1'	참가 실리카 번호 2'	참가 실리카 번호 3
실온에서 4일 후 (초기 중량)	AT(C)(%)	94.2±0.45	87.9±0.46	91.0±1.30	94.0±0.80
	ZFE(M2)(%)	54.3	50.5	52.7	49.8
	(M)(%)	49.3±0.65	50.0	48.8	49.0
	(I)(%)	< 0.025±0	< 0.025	< 0.025	< 0.025
54℃에서 7일 저장 후	AT(C)(%)	85.9±0.90	89.6±1.51	88.3±0.78	92.3±0.56
	ZFE(M2)(%)	45.1	41.2	45.4	45.3
	(M)(%)	49.6	47.6	47.0	48.5
	(I)(%)	0.65	0.79	0.47	0.56
54℃에서 14일 저장 후	AT(C)(%)	86.4±0.34	89.2±3.11	87.4±1.70	93.3±0.46
	ZFE(M2)(%)	37.6	45.2	46.3	43.8
	(M)(%)	47.0±0.53	48.8	45.1	46.5
	(I)(%)	0.97±0.03	1.39	0.93	0.99
54℃에서 28일 저장 후	AT(C)(%)	87.4±1.22	81.4±0.78	81.9±2.99	84.2±2.35
	ZFE(M2)(%)	40.9	42.6	44.7	44.3
	(M)(%)	45.9	47.9	45.7	45.1
	(I)(%)	1.06	1.23	0.98	0.98
54℃에서 56일 저장 후	AT(C)(%)	90.2±4.53	74.2±3.20	75.5±4.17	77.0±2.25
	ZFE(M2)(%)	30.5	34.7	40.0	36.1
	(M)(%)	44.0	46.0	40.7	42.9
	(I)(%)	1.94	2.70	1.66	2.16

* 비교 실시에

50WP 말라티온의 54℃에서 저장 후의 절대 편차(%)(초기값-측정값)

[卨 3]

		표준(배탈론 S)	침강 실리카 번호 1'	침강 실리카 번호 2'	침강 실리카 번호 3
실온에서 4일 후 초기값	AT(C)(%)	94.2±0.45	87.9±0.46	91.0±1.30	94.0±0.80
	ZPE(W2)(%)	54.3	50.5	52.7	49.8
	(W)(%)	49.3±0.65	50.0	48.8	49.0
	(I)(%)	< 0.025±0	< 0.025	< 0.025	< 0.025
54℃에서 7일 저장 후의 편차	AT(C)(%)	-8.3	+1.7	-2.7	-1.7
	ZPE(W2)(%)	-9.2	-9.3	-7.2	-4.5
	(W)(%)	+0.3	-2.4	-1.8	-0.5
	(I)(%)	+0.625	+0.765	+0.445	+0.535
54℃에서 14일 저장 후의 편차	AT(C)(%)	-7.8	+1.3	+2.3	-5.3
	ZPE(W2)(%)	-16.7	-5.3	-6.4	-6.0
	(W)(%)	-2.3	-1.2	-3.7	-2.5
	(I)(%)	+0.945	+1.365	+0.905	+0.965
54℃에서 28일 저장 후의 편차	AT(C)(%)	-6.8	-6.5	-9.1	-9.8
	ZPE(W2)(%)	-13.4	-7.9	-8.0	-5.5
	(W)(%)	-3.4	-2.1	-3.1	-3.9
	(I)(%)	+1.035	+1.205	+0.955	+0.955
54℃에서 56일 저장 후의 편차	AT(C)(%)	-4.0	-13.7	-15.5	-17.0
	ZPE(W2)(%)	-23.8	-15.8	-12.7	-13.7
	(W)(%)	-5.3	-4.0	-8.1	-6.1
	(I)(%)	+1.915	+2.675	+1.635	+2.135

1 : 1 마라티타 아레올라의 배탈론 S의 침강 실리카 검사 결과

• 비교 실시에

[표 4]

	표준(베살론 S)	침강 실리카 번호 3	침강 실리카 번호 1*	침강 실리카 번호 5	침강 실리카 번호 4
초기값 1일 실온	48.4±1.33	49.2±0.27	52.3±2.39	46.8±1.28	48.9±0.09
ZPE(M, GC)(%)	44.8	55.4	47.1	46.1	50.7
ZPE(M2, UV)(%)					
7일 후 54℃	46.1±0.98	48.5±0.27	46.8±1.12	46.2±1.11	57.1±0.76
ZPE(M, GC)(%)	40.7	45.6	41.7	41.7	51.2
ZPE(M2, UV)(%)					
14일 후 54℃	43.8±0.81	48.3±0.86	48.1±0.40	46.1±5.68	55.1
ZPE(M, GC)(%)	40.5	42.8	47.6	38.7	47.7
ZPE(M2, UV)(%)					
29일 후 54℃	40.6±2.44	46.7±0.26	46.9±1.25	43.5±0.34	51.3±0.5
ZPE(M, GC)(%)	36.1	45.4	41.1	35.2	38.9
ZPE(M2, UV)(%)					
56일 후 54℃	34.3±1.60	44.9±0.45	44.3±0.32	39.7±1.17	-
ZPE(M, GC)(%)	34.5	41.9	43.9	33.3	-
ZPE(M2, UV)(%)					

ZPE(M, GC)(%) = GC를 사용한 WHO에 따른 말라티온 함량
 ZPE(M, GC)(%) = UV/VIS를 사용한 CIPAC에 따른 말라티온 함량
 AT(C) = CIPAC 현탁액 전력
 ZPE(M) = GC를 사용한 WHO에 따른 말라티온 함량
 ZPE(M2) = UV/VIS를 사용한 CIPAC에 따른 말라티온 함량
 (M) = GC를 사용한 WHO에 따른 말라티온 함량
 (1) =HPLC를 사용한 WHO에 따른 이소말라티온 함량

* 비교 실시예

측정의 정확도에 미치는, 예를 들어 습윤제에 의한 가능한 영향은 피셔(Fischer) 현탁액 전력과 말라티온 함량의 결과와 50WP 말라티온의 이소말라티온을 평가할 때 고려된다.

UV/VIS를 사용하여 CIPAC에 따라 말라티온 함량 측정시 공정 오차는 ±5% 말라티온으로서 나타난다. 0.7%의 표준편차를 보이는 이중 측정은 14일 후 하나의 샘플에 실행된다.

WHO에 따라 말라티온 함량은 0.1 내지 0.7%의 표준편차를 나타낸다. 전체 측정에서 두 번의 이중 측정으로, 이소말라티온 함량의 표준편차는 0 내지 0.03%이다.

활성 물질 안정성에 대한 결과는 도1 내지 도5에 그래프로 나타낸다.

시행은, 활성 물질 안정성이 본 발명의 부분 소수성 침강 실리카를 사용함으로써 증가되고 습윤제와 분산제가 공지된 완전 소수성 침강 실리카와 비교하여 예를 들어, 작물 보호 배합물에서 절약될 수 있음을 보여준다.

[소포 분산액의 제조]

5% 소포 분산액을 제조하기 위해, 점도 40cSt.의 상응하는 오일[예를 들어 셸 리젤라 G 118(Shell Risella G 118, 현재 셸 리젤라 G 18)] 57g을 250ml 바이커에서 제조한 다음 본 발명의 실리카 또는 지퍼 나트 D10(Sipernat D10) 3g을 가하고 조심스럽게 함께 교반한다. 울트라 투락스 T50을 사용하여 10000rpm에서 5분 동안 교반하면 분산액이 생성된다.

[소포 분산액의 안정성 시험]

이를 위하여 여전히 뜨거운 분산액을 100ml 유리 실린더에 채우고, 실온에서 진동이 없는 위치에 저장하

며, 임의로 가능한 층 분리를 일정한 시간 간격으로 기록한다(투명한 오일 층(ml)의 값)
[시행 결과(소포제에서 사용)]

탈소제 분산액	1개월	3개월
	투명한 오일 층[ml]%	
KS6 M	0	0
KS6 S	0	0
D10 M	60	60
D10 S	27	50

KS6 M = 광유 중의 실리카 번호 6

KS6 S = 실리콘 오일 중의 실리카 번호 6

D10 M = 광유 중의 지퍼나트 D10

D10 S = 실리콘 오일 중의 지퍼나트 D10

도6 및 도7은 광유와 실리콘 오일로 가공한 본 발명의 2종의 침강 실리카는 3개월 후에 층분리가 전혀 일어나지 않음을 보여준다. 오일을 사용한 공지된 2종의 지퍼나트(Sipernat) D10는 단 1개월 후에 상당한 층분리가 일어난다.

[라텍스를 사용한 소포 시험]

라텍스 160g을 스테인레스 강판 비이커에서 칭량하고 소포제 0.3g을 가한 후 해밀톤-비취-스코빌(Hamilton-Beach-Scovill) 혼합기를 사용하여 스위치를 L(가장 낮은 교반 속도 ; 약 400rpm)에 셋팅시켜 3분 동안 기포를 일으킨다. 이 기포 100ml의 무게를 스테인레스 강판 메스 실린더로 차동 칭량에 의해 측정한다. 높은 라텍스 중량(거의 100g)은 상응하는 샘플의 소포 능력이 좋을 것을 나타낸다. 평균값은 2회 이상 단일 측정하여 결정한다. 해밀톤-비취-스코빌 혼합기는 일반적으로 세 개의 교반 속도(L, M 및 H)로 셋팅할 수 있는 가정용으로 사용되는 밀크 셰이크 혼합기이다. 스위치를 "L"에 셋팅함은 약 400rpm으로 셋팅함을 의미한다. 교반할 물질을 이동가능한 "패들"이 장착된 패들 교반기를 사용하여 교반한다.

[실험 결과(소포제에서 사용)]

샘플:	라텍스 중량 g/100ml 평균값/표준 편차
1 KS6 M	71 / 0.5
2 KS6 S	89 / 0.3
3 D10 M	78 / 0.2
4 D10 S	90 / 0.3
공실험 값	53 / 0.9

KS6 M = 광유 중의 실리카 번호 6

KS6 S = 실리콘 오일 중의 실리카 번호 6

D10 M = 광유 중의 지퍼나트 D10

D10 S = 실리콘 오일 중의 지퍼나트 D10

[수학식 3]

라텍스 시험 실행 후 기포 함량 %의 계산식;

$$\frac{100g - \text{소포제}^{*1} \text{ 첨가 후 칭량한 라텍스 중량 [g]} \times 100}{100g - \text{칭량한 공실험 값}^{*2} [g]}$$

*1 : 라텍스 분산액에 대한 상응하는 소포제를 첨가하고 이어서 3분 동안 교반 후 차동 칭량

*2 : 소포제를 가하지 않고 라텍스 분산액을 3분 동안 교반 후 차동 칭량

도8은 본 발명의 침강 실리카가 광유 중의 지퍼나트 D10보다 약간 낮은 소포 효과를 나타내지만, 이 결과가 후속적인 기술 적용 시험에서 반드시 지속되는 것은 아니고, 지퍼나트 D10보다 안정성이 훨씬 뛰어나다. 실리콘 오일 중에서, 본 발명의 침강 실리카는 지퍼나트 D10과 동일한 소포 효과를 나타낸다.

수행된 연구는 소포 분산액의 안정성은 실제적으로 본 발명의 부분 소수성 침강 실리카를 사용하여 성취할 수 있음을 보여준다(여기서, 소포 효과는 완전 소수성 침강 실리카와 비교할 수 있다). 독일 특허원 제 196 12 501.4호에 의하며 여기서 참조로 인용된다.

발명의 효과

본 발명은 활성 물질 배합물, 가수분해 민감성 물질의 활성 물질 배합물 및 소포제에 사용되는 부분 소수성 침강 실리카를 제공하며, 실리카를 한번의 공정으로 소포 오일 중에서 교반시킨 다음 분산시킬 수 있기 때문에 추가의 공정 단계없이 안정한 소포 분산액을 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

메탄올 습윤도가 10 내지 49%이고, DBP 흡수도(건조 물질)가 250g/100g(DBP 수) 이상이며, 평균 입자 크기가 1 내지 12 μ m이고, 탄소 함량이 0.3 내지 1.85%임을 특징으로 하는 부분 소수성 침강 실리카.

청구항 2

제1항에 있어서, 건조 감량이 2.6 내지 10%인 부분 소수성 침강 실리카.

청구항 3

제2항에 있어서, pH 5.5 내지 10인 부분 소수성 침강 실리카.

청구항 4

목적하는 발수도를 얻기 위해서, 매우 짧은 체류 시간과 낮은 pH값을 갖는 일정 비율을 따르는 공지된 방법을 사용하여 제조된 침강 실리카 현탁액과 필요량의 발수제를 고전단력을 사용하여 혼합하는 단계, 발수제 함유 침강 실리카 현탁액을 여과하는 단계, 염이 제거되도록 세척하는 단계, 발수제와 균일하게 혼합된 침강 실리카 여과물을 공지된 방법으로 건조시키는 단계, 열 후처리 또는 엠퍼링을 제공하는 단계 및 기계적 분쇄(milling) 또는 방사선 조사 분쇄를 수행하는 단계를 포함하는, 제1항에 따르는 부분 소수성 침강 실리카의 제조방법.

청구항 5

활성 물질 배합물에서의 캐리어로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따르는 부분 소수성 침강 실리카.

청구항 6

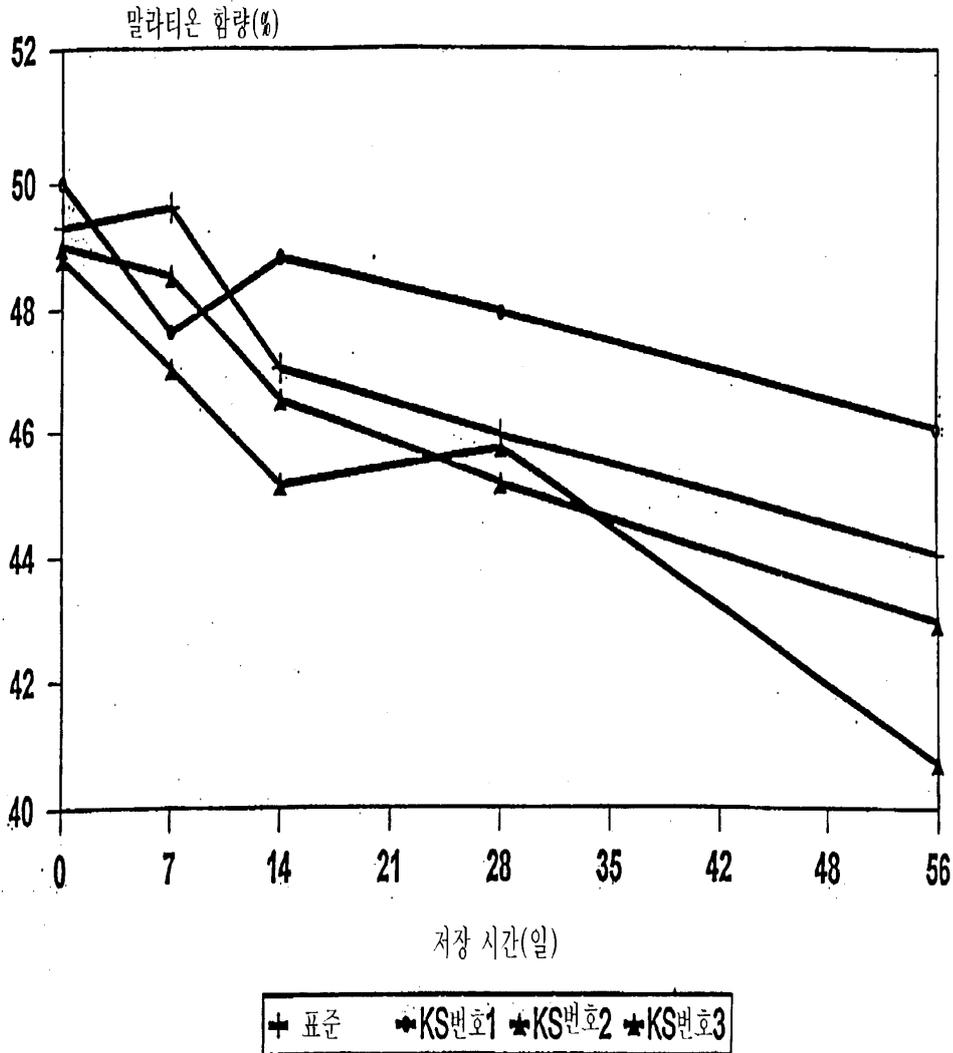
제14항에 있어서, 가수분해 민감성 활성 물질의 배합물에서의 캐리어로서 사용되는 것을 특징으로 하는 부분 소수성 침강 실리카.

도면

도면1

GC(WHO)를 사용한, 54°C에서 저장 후의 부분 소수성 캐리어에서의 50WP 말라티온의

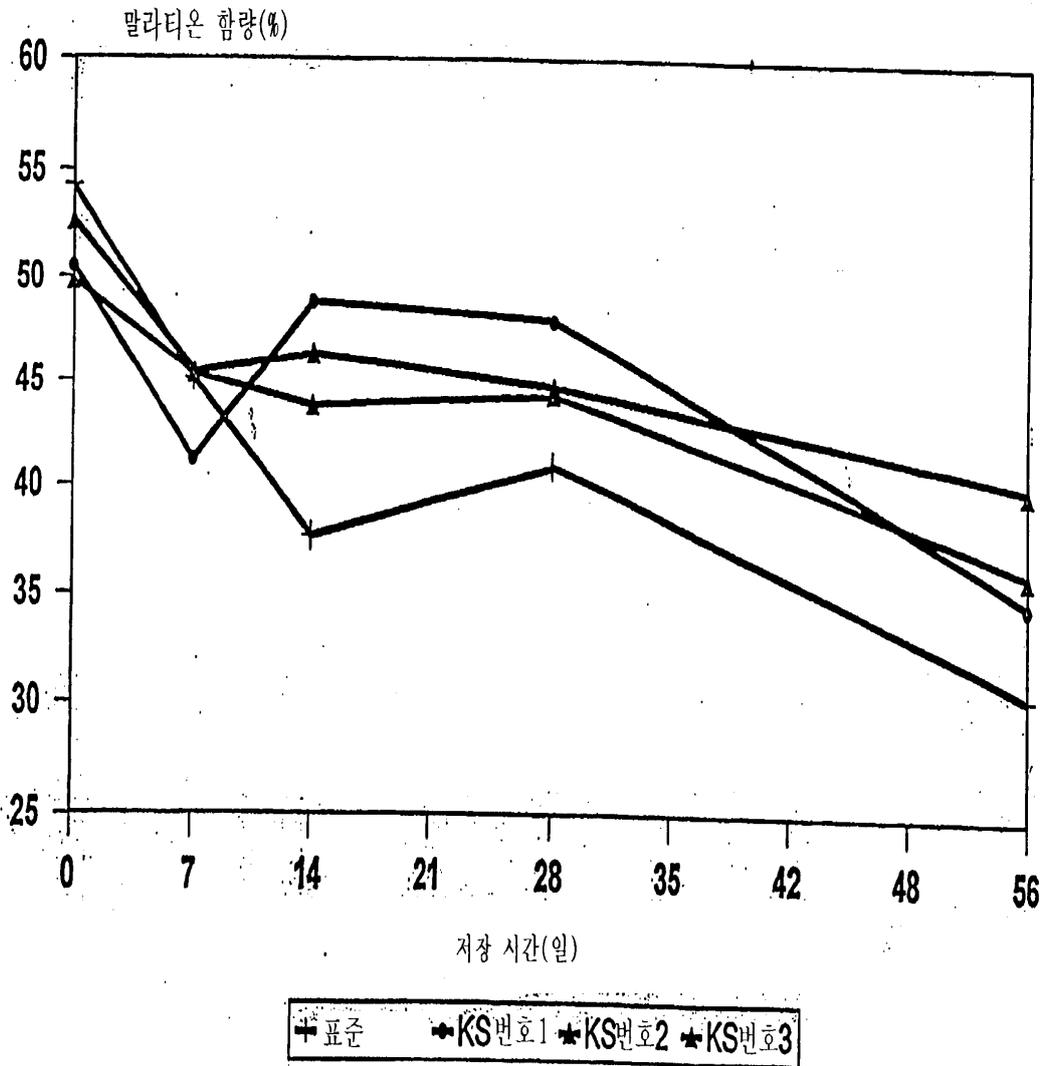
활성 물질 안정성



도면2

UV/VIS(CIPAC)를 사용한, 54°C에서 저장 후의 부분 소수성 캐리어에서의 50WP 말라

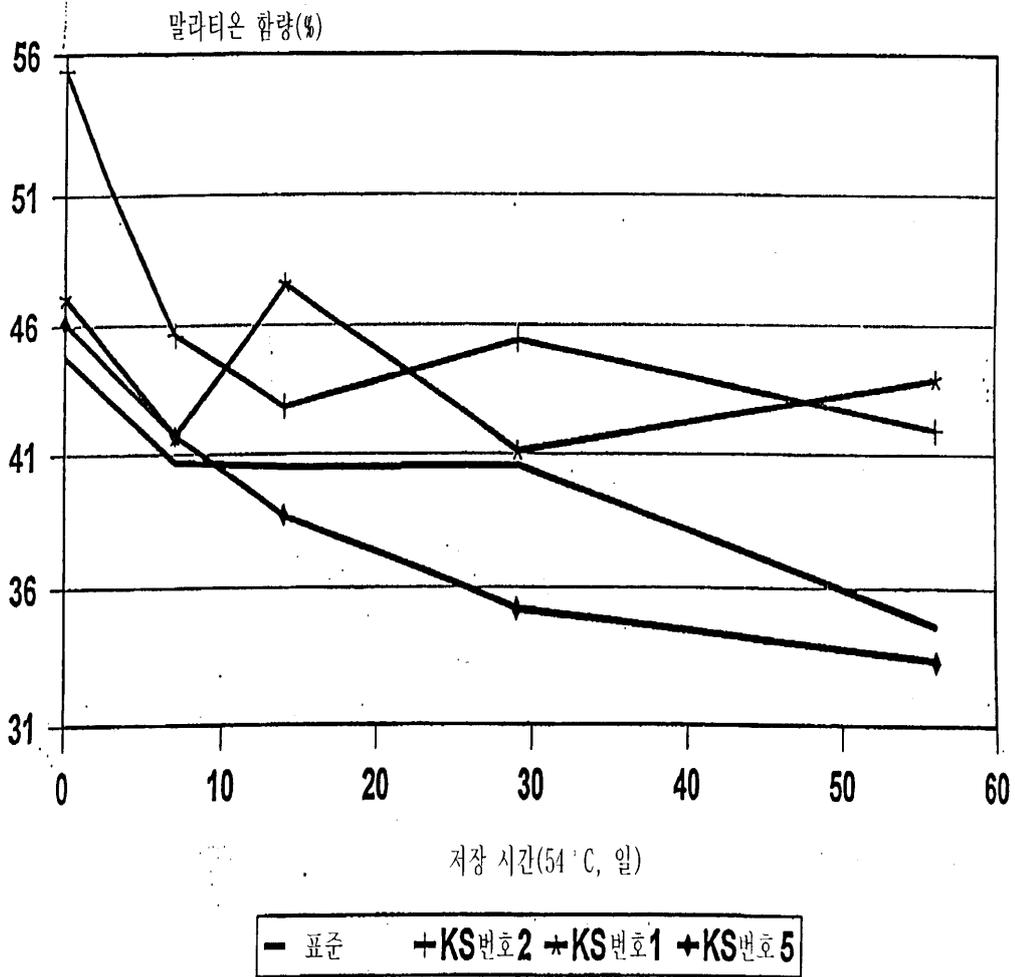
티온의 활성 물질 안정성



도면3

부분 소수성 캐리어에서의 1:1 말라티온의 활성 물질 분해

CIPAC에 따른 UV/VIS를 사용한 분석

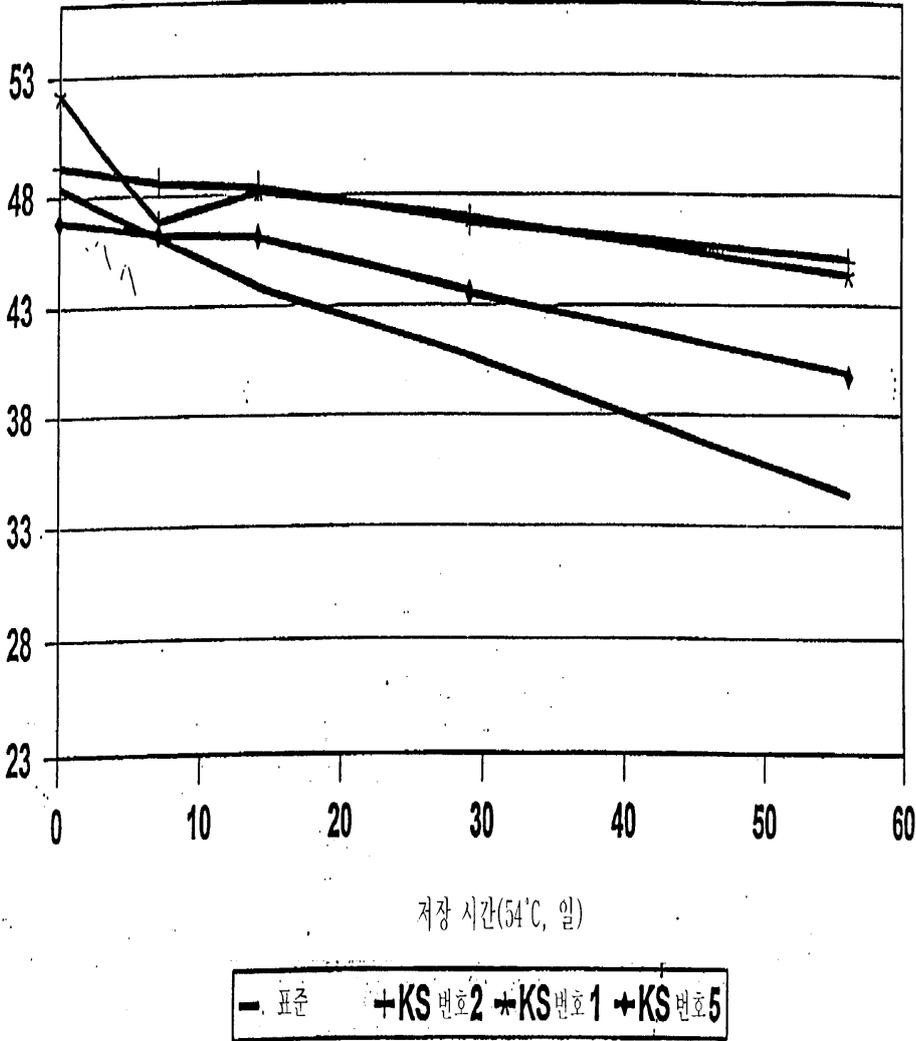


도면4

부분 소수성 캐리어에서의 1:1 말라티온의 활성 물질 분해

WHO에 따른 GC를 사용한 분석

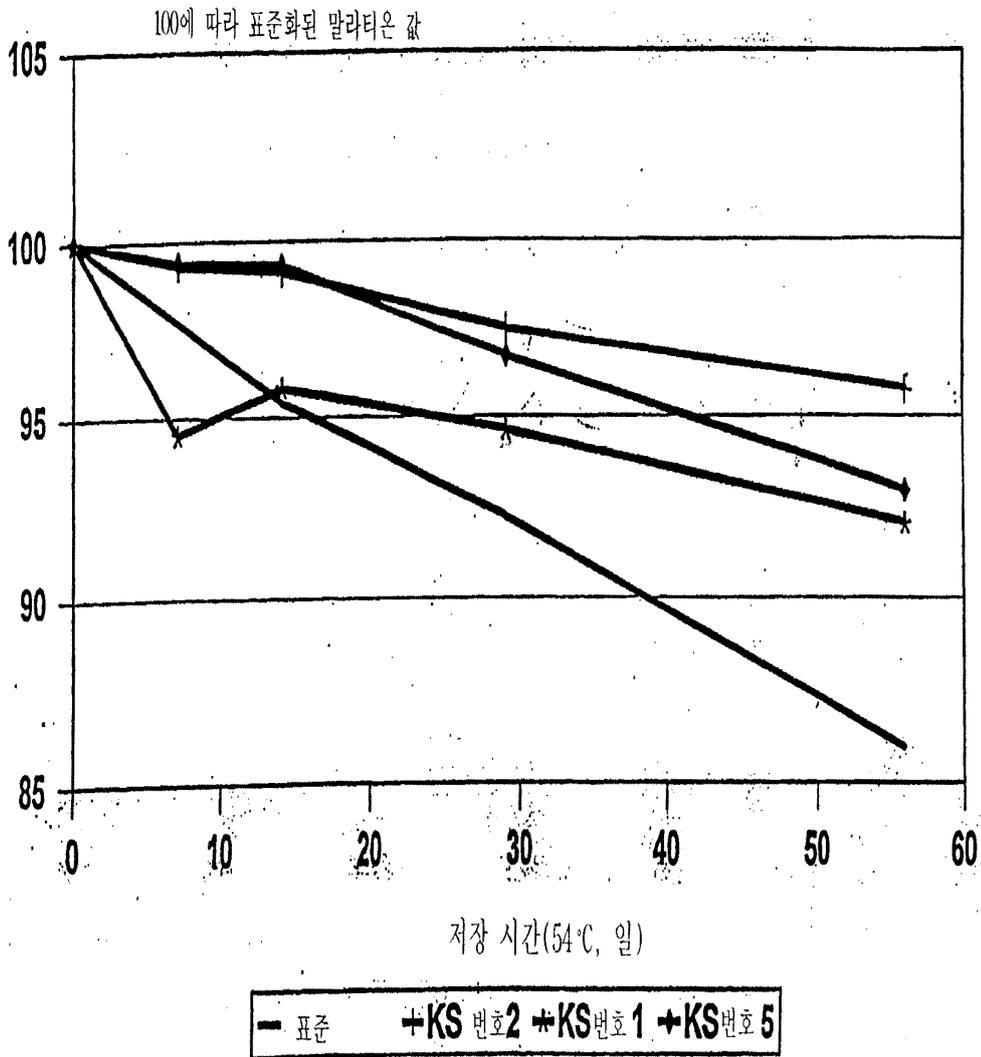
말라티온 함량(%)



도면5

부분 소수성 캐리어에서의 1:1 말라티온의 활성 물질 분해

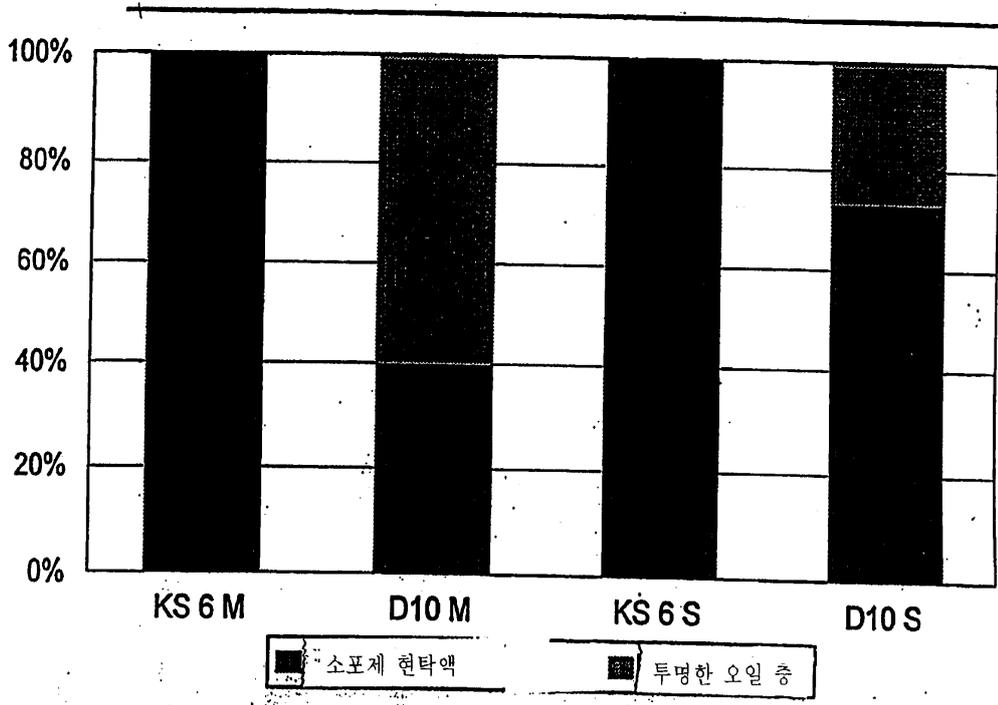
WHO에 따른 GC사용-100에 따른 실질값의 표준화



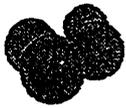
도면6



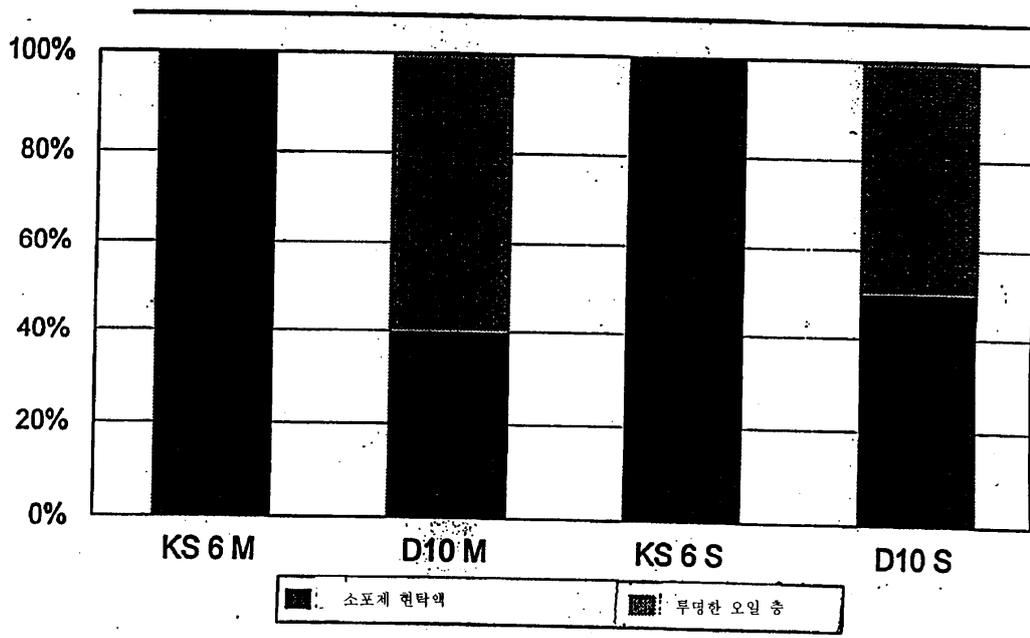
안정성 시험: 1개월 동안
 5% 실리카 번호. 6 (KS6) 및 % 지퍼나트 D10
 광유 (M) 및 실리콘 오일 (S) 속



도면7



안정성 시험: 3개월 동안
 5% 실리카 번호. 6 (KS6) 및 % 지퍼나트 D10
 광유 (M) 및 실리콘 오일 (S) 속



도면8



라텍스 시험
소포 효과

5% 실리카 번호. 6 (KS6)
5% 지퍼나트 D10

광유 (M) 및 실리콘 오일 (S) 속

