

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
A01N 43/40

(45) 공고일자 1981년03월26일
(11) 공고번호 특1981-0000277

(21) 출원번호	특1977-0000044	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1977년01월11일	(43) 공개일자	
(71) 출원인	임페리알 케미칼 인더스트리스 리미티드 비비안 마더 로브슨 영국 런던 에스더블유 1피 3제이 에후 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스		
(72) 발명자	데비드 알란 노우리스 영국 켄트 톤브리즈 해드로우 그레이트 에름스 24 크리브 길로이 로브슨 영국 켄트 스테플허어스트 세쳐 로오드 12		
(74) 대리인	목돈상		

심사관 : 진금성

(54) 제초성 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

제초성 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 활성성분으로 제초성 비피리딜리움 4가염 및 제초성 비피리딜리움 4가염에 우연히 마시는 것을 방지하기 위하여 첨가한 독특한 냄새를 갖는 성분(예, n-길초산, iso- 또는 n-부틸산)으로 알킬카복실산으로 구성된 제초성 조성물에 관한 것이다.

DDT의 살충성의 발견에 이어 호르몬형태의 제초제의 합성이 2,4-디클로로펜옥시초산에 의해서 실시되었고, 광범위한 농약이 군과 해충과 잡초제거를 위해서 농업용으로 개발되었다. 이 물질이 생활의 어떤 형태에 확실히 유독한 반면에 적당한 주의와 국가적으로 공인된 법에 따라 사용하면 인간생활에 끼치는 해(害)는 없다. 농약에 관련된 안전한 취급을 채택하라는 독려에도 불구하고 농약을 오용하는 경우에 위험이 발생한다. 특수한 위험한 예의 하나는 취급자가 가정에서 후에 사용하기 위해서 음료수 병과 같은 가정에서 쓰는 용기에 소량의 농축용액을 옮기는 경우이다. 이 실시에 따르는 위험은 어린이나 부주의한 어른이 우연히 그 병을 발견해서 위험한 결과를 초래할 지도 모르는 내용물을 마시는 경우이다.

영국특허 명세서 제1,406,881에서는 제초성 비피리딜리움 4가양이온 염의 수용액과 알킬피리딘의 혼합물로 된 피리딘 염기로 구성된 약취제로 구성되는 제초제를 발표했다. 약취제의 불쾌한 냄새는 그 성분이 음료수가 아님을 경고하는 작용을 하는데 약취제는 상술된 상황에서 이 제초제를 우연히 마시는 것을 결과적으로 감소시킨다.

비피리딜리움 4가 양이온 제초제와 혼합할 약취제의 선택은 약취제가 충족해야 되는 정확한 기술적인 요구에 의해서 크게 제한된다. 예컨대 약취제는 농축 비피리딜리움 용액과 충분히 용해되지 않으면 안되고 물리적, 화학적으로 혼합될 수 있어야만 하고, 오래 저장하여도 충분한 안정성을 가져야만 하며 다른 시판 생성물의 독특한 냄새와 혼동되지 않는 냄새를 가져야만 한다.

상술된 피리딘의 염기의 사용은 피리딘 염기성분이 그것의 근원에 따라 변하고 성분이 적합한 표준과 합치하는가를 성분검사할 검사자가 필요로 하기 때문에 제조자에게 부담을 준다.

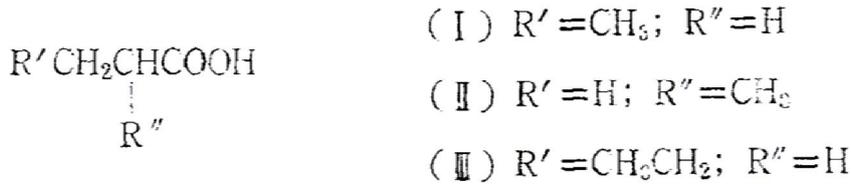
전에는 약취제로서 부적당하다고 생각되었던 약취제인 카복실산을 함유하는 비피리딜리움 용액의 조성을 적당히 변화시킴으로써 만족한 자연성을 갖는 성분을 얻을 수 있음을 확인하였다.

본 발명은 제초성 비피리딜리움 4가 양이온 염과 알킬카복실산을 함유하는 약취제의 수용액(pH 5이하)으로 구성되는 농축제초제의 제법을 제공한다. 약취제의 불쾌한 냄새는 그 성분이 음료수가 아니라는 것을 경고하는 작용을 한다.

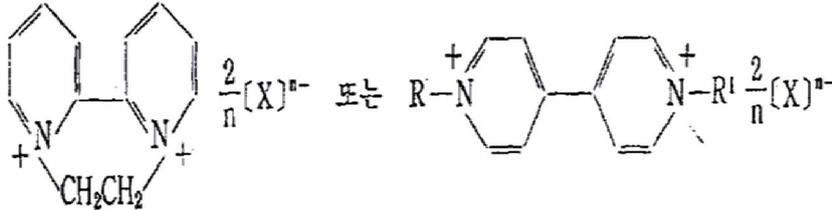
알킬카복실산이라는 용어는 일반식 RCOOH의 화합물을 의미하는데 식중, R은 탄소원자 3-5개를 포함하는 직쇄 또는 분지쇄알킬기이다.

본 발명의 성분으로 사용하기에 바람직한 알킬카복실산은 n-부틸산(I) iso-부틸산(II) 그리고

n-길초산(III)이다.



성분은 pH 1-5범위임이 바람직하며 계면활성제도 함유량이 바람직하다. 본 발명의 성분으로 사용하는 바람직한 제초성 비피리딜리움 4가염은 하기의 일반식으로 표시된다.



식중,

R과 R'은 같거나 다를수 있으며,

R과 R₁은 하이드록실, 할로겐, 카복실, 저급알콕시, 저급알킬카보닐, 저급알콕시카보닐, 카바모일 또는 N-저급알킬치환 카바모일로 치환된 탄소원자 1-4개인 알킬기이고, [X]ⁿ⁻은 음이온을 나타내며, n은 1-4개의 정수이고, 저급알콕시, 알콕시카바모일, 알킬카보닐, 알킬은 탄소원자 1-4개인 알킬기를 포함하는 기이다. 특히 바람직한 제초성 비피리딜리움 4가염은 하기와 같다.

- 1,1'-디메틸-4,4'-비피리딜리움 디(메틸설페이트), (파라콰트(para quat)메토설페이트)
- 1,1'-에틸렌-2,2'-비피리딜리움 디브로마이드(디콰트 디브로마이드)
- 1,1'-디메틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드(파라콰트 디클로라이드)
- 1,1'-디-2-하이드록시에틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1-2-하이드록시에틸-1-메틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1,1'-디-카바모일메틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1,1'-비스-N,N-디메틸카바모일메틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1,1'-디메틸-4,4'-비피리딜리움 설페이트(파라콰트 설페이트)
- 1,1'-비스-N,N-디메틸카바모일메틸-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1,1'-디아세토닐-4,4'-비피리딜리움 디클로라이드
- 1,1'-디에톡시카보닐메틸-4,4'-비피리딜리움 디브로마이드
- 1,1'-디아릴-4,4'-비피리딜리움 디브로마이드

상술된 일부 화합물 옆의 ()속의 명칭은 이 화합물의 양이온 부분에 대한 공인된 일반명칭이다. 따라서 " 파라콰트(paraquat) " 는 1,1'-디메틸-4,4'-비피리딜리움 양이온의 일반명칭이다. 파라콰트는 본 발명의 성분으로 사용하기에 특히 바람직한 비피리딜리움 화합물이다. 비피리딜리움 4가양이온의 제초성효과가 통합된 음이온의 성질에 무관하기 때문에 따르는 음이온의 선택은 별문제가 안되며 쉽게 수용성염을 생성하는 음이온이 바람직하다. 일가 또는 다가인 음이온의 예로는 아세테이트, 벤젠설포네이트, 벤조에이트, 브로메이트, 브로마이드, 브티레이트, 클로레이트, 클로라이드, 시트레이트, 포름메이트, 플로로실리케이트, 푸마네이트, 플로로보레이트, 아이오다이드, 락테이트, 말레이트, 말레에이트, 메틸설페이트, 니트레이트, 프로피오네이트, 포스페이트, 살리실레이트, 설파메이트, 숙시네이트, 설페이트, 티오시안네이트, 타르레이트와 P-톨루엔설포네이트이다. 제초성 비피리딜리움 양이온 염은 다수의 유사한 음이온 또는 다른 음이온 화합물로부터 형성되는데 어떤 특수한 원하는 음이온을 갖는 염은 원하는 음이온을 포함하는 반응물로부터 직접 합성하거나 미리 제조한 염의 용액을 이온교환수지를 통해 통과시키는 공지된 방법으로 미리 제조한 염의 음이온과 원하는 음이온을 대체시킴으로 제조된다. 경제적인 면에서 클로라이드 음이온이 특히 바람직한 음이온이다.

제초성 비피리딜리움 4가 양이온염의 특수한 제초작용은 양이온에만 존재하기 때문에 활성성분의 농도나 사용비를 규정할때는 사용된 비피리딜리움 양이온의 양을 가지고 이를 규정함이 관계적이며, 이렇게 함으로서, 비피리딜리움 4가 양이온의 별개 염에 대하여 상이한 사용비를 인용해야 하는 불편을 피한다.

이 명세서에서 인용된 사용비와 농도는 다른 규정이 없는 한 비피리딜리움 4가 양이온의 양(量)에 관계된다.

본 발명의 성분으로 존재하는 제초성 비피리딜리움 4가 양이온의 양(量)은 매 임페리얼 갈론(Imperial gallon)당 0.5-3.0파운드(50g-300g/ℓ)가 바람직하고 매 임페리얼 갈론당 1.0-2.5파운드(100-250g/ℓ)가 더욱 바람직하다. 계면활성제는 양이온성, 비이온성 또는 음이온성 일 수 있는데 일반적으로 음이온성 계면활성제는 성분내의 비피리딜리움 4가염과 공교롭게도 서로 반응하기 때문에 본 발명의 성분으로 사용하기에는 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제가 음이온성 계면활성제보다 바람직하다.

본 발명의 성분으로 사용되는 비이온성 계면활성제의 예로는 옥틸페놀, 노닐페놀, 옥틸크레졸과 같은 알킬페놀과 에틸렌옥사이드와의 축합생성물이며, 다른 음이온성 계면활성제는 장쇄(長鎖) 지방산과 헥시톨무수물로부터 유도된 부분 에스테르, 예컨대 소비탄 모노라우레이트 에틸렌옥사이드와 상기 부분에 스테르와의 축합생성물과 레시틴이 있다. 양이온성 계면활성제의 예로는 4가염과 에틸렌옥사이드와 아민과의 축합물이 있으며, 예컨대 상기물질들은 " 에토민(Ethomeen) ", 에토듀오민(Ethoduomeen) ", 듀오콰드(Duoquad) " 와 아르콰드(Arquad) " 라는 등록상표하에 판매된다.

특히 바람직한 계면활성제는 제초성 비피리딜리움 4가염을 제제하기 위해서 영국특허명세서 제998,264에 기술된 계면활성제의 배합물이다.

본 발명의 성분으로 존재하는 계면활성제의 양은 그 성분의 매 리터당 20-100g이 바람직하다.

제초성 비피리움염으로 구성되는 수용성 조성물에 사용할 약취제의 선택은 결코 간단한 일이 아니다. 운송과 저장에 있어서의 경제적인 이유로 그 조성물이 농축물의 형태로 판매됨이 바람직하고 농축물을 사용하기에 적당한 농도의 용액으로 요구될 때 물로 희석할 수 있어야 한다. 이러한 농축물은 제초성 비피리딜리움 4가 양이온을 5%-20%(중량%)포함할 수 있으며, 이와 같은 농도의 비피리딜리움 염용액에서는 많은 물질이 서로 혼합하지 않거나 용해되지 않기 때문에 결과적으로 과량의 약취제는 농축액표면에 부상하게 된다. 이 결과 농축물이 큰 용기에서 작은 용기로 재포장될 때 약취제의 불균일한 분포를 초래한다. 그러므로 불용성 물질은 약취제로서 부적합하다. 더우기 약취제는 활성성분과 화학적으로 반응해서 안되고, 반응할 경우에는 활성성분의 제초성을 저하시킨다. 제초성 농축물의 제제에서 그것이 사용되기까지는 수개월이 경과하므로 약취제가 오랜 저장에 변질되지 않아야 함은 필연적인데 본 발명에서 그 성분을 2년간 저장시험한 결과 불쾌한 냄새가 유지됨이 발견되었다.

본 발명의 성분은 약취제로 사용된 알킬카복실산을 0.5-5%(중량%) 함유하는 것이 바람직하며 사용된 알킬카복실산의 양은 1%-4%(중량%)임이 더욱 바람직하다.

본 발명의 성분은 낮은 pH로 인하여 본 발명의 제제는 부식성이 있다. 그것이 눈이나 피부에 튀지 않게 조심스럽게 취급되지 않으면 안되고 희석하기전에 부식되기 쉬운 금속과 접촉해서는 안된다.

본 발명의 성분은 착색염료나 안료화합물로도 구성된다.

본 발명의 실시에서 사용하는 화합물의 예로는 " 모나스트랄 블루 BNV 페스트(Monastral Blue BNV paste) " 와 리시민 트루코이즈 VN150(Lissimine Turquoise VN 150) " 이 있다.

[실시예 1]

본 실시예는 수용액내에서 약취제로 작용하는 n-길초산 1%W/V로 구성된 본 발명의 성분을 설명하는데 그 성분은 하기와 같다.

성분	%W/V
파라콰트 농축물(Paraquat Concentration)	X
나트륨 메타보레이트(Sodium mataborate)	1.3
나트륨 벤조에이트(Sodium benzoate)	2.0
리사폴 NX(Lissapol NX)	1.1
D S 4392	4.1
실코랩스(Silcolapse) M5000	0.06
n-길초산	1.0
물	100을 기준

(상기에서 X는 200±5g/리터 파라콰트이온)

pH 3.5±0.5 비중 1.05-1.12

파라콰트 농축물을 1,1'-디메틸-4,4'-비피리딜리움 양이온을 25%-30%(중량%) 함유하는 파라콰트 디클로라이드 용액이다. 상기표에 명시된 양은 파라콰트 양이온을 20%(중량)함유하기에 충분하다. pH는 농염산을 가하여 pH 3.5로 조절했다. " 리사폴(Lissapol) " NX는 7몰-8몰인 에틸렌옥사이드와 1몰인 P-노닐페놀의 축합물로 구성된 계면활성제의 등록상표이다. DS 4392는 대략 15몰의 에틸렌옥사이드와 축합된 콩지발산으로부터 유도된 아민혼합물로 구성된 계면활성제의 코드번호(Code number)이다.

" 실코랩스(Silcolapse) " 는 실리콘 유도체로 구성된 항기포제의 등록상표이다. 상술한 성분은 그 성분들을 함께 교반하여 제조한다.

[실시예 2]

본 실시예는 약취제로서 iso-부틸산(4%W/V)으로 된 농축수용액으로 구성되는 본 발명의 성분을 설명하는

데 그 성분은 하기와 같다.

성분	%W/V	성분	%W/V
파라콰트 농축물	X	DS 4392	4.1
나트륨 메타보레이트	1.3	실코랍스 M5,000	0.06
나트륨 벤조에이트	2.0	iso-부틸산	4.0
리사플 NX	1.1	물	100을 기준

(상기에서 X는 200±5/리터 파라콰트 이온)

pH 3.5±0.5 비중 1.05-1.12

본 발명의 성분은 실시예 1과 같은 방법으로 제조한다.

[실시예 3]

본 실시예는 약취제로 n-부틸산(4%W/V)를 포함하는 농축 수용액으로 구성된 본 발명의 성분을 설명하는 데 그 성분은 하기와 같다.

성분	%W/V	성분	%W/V
파라콰트 농축물	X	DS 4392	4.1
나트륨 메타보레이트	1.3	실코랍스 M5000	0.06
나트륨 벤조에이트	2.0	n-부틸산	4.0
리사플 NX	1.1	물	100을 기준

(상기에서 X는 200±5g/리터 파라콰트 이온)

pH 3.5±0.5 비중 1.05-1.12

본 발명의 성분은 실시예 1과 같은 방법으로 제조한다.

[실시예 4]

본 실시예는 약취제로 n-길초산(1%W/V)를 포함하는 농축 수용액으로 구성된 본 발명의 성분을 설명하는 데 그 성분은 하기와 같다.

성분	%W/V
파라콰트 농축물	X
n-길초산	1.0

(상기에서 X는 200±5g/리터 파라콰트 이온)

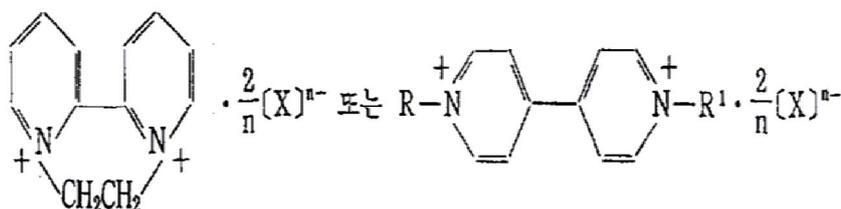
pH 3.5±0.5

본 발명의 성분은 실시예 1과 같은 방법으로 제조된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

본문에 상술한 바와같이, 다음 일반식의 제초성 비피리딜리움 4가 양이온염과 R가 탄소원자 3-5개를 포함하는 직쇄 또는 분지쇄인 일반식 RCOOH의 알킬카복실산인 약취제의 수용액(pH 5이하)으로 구성되는 농축 제초성 조성물.



식중, R과 R¹는 같거나 상이할 수 있는 바, 히이드록실, 할로겐, 카복실, 저급알콕시, 저급알칼키보닐, 저급알콕시카보닐, 카바모일 또는 N-저급알킬치환 카바모일로 치환될 수 있는 탄소원자 1-4개인 알킬기 이고, [X]ⁿ⁻은 음이온이고 n은 1-4의 정수이다.