



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월27일
 (11) 등록번호 10-1066901
 (24) 등록일자 2011년09월16일

(51) Int. Cl.

A01N 25/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7002866
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년08월12일
 심사청구일자 2008년08월11일
 (85) 번역문제출일자 2005년02월19일
 (65) 공개번호 10-2005-0058387
 (43) 공개일자 2005년06월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2003/003507
 (87) 국제공개번호 WO 2004/017734
 국제공개일자 2004년03월04일

(30) 우선권주장

0219611.1 2002년08월22일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성06256116 A*

US6068849 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신젠타 리미티드

영국, 지유2 7와이에이치, 서레이, 길드포드, 서레이 리서치 파크, 프리스틀리 로드, 신젠타 유러피언 리지널 센터

(72) 발명자

벨 고든 알래스테어

영국 버크셔 알쥐42 6이와이 블랙벨 질릿츠 힐 리서치 스테이션신젠타 리미티드

(74) 대리인

목영동, 리엔목특허법인, 목선영

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최영희

(54) 마이크로캡슐화된 농약 조성물

(57) 요약

본 발명의 마이크로캡슐화된 농약 조성물은, (a) 농약, (b)상기 농약에 대한 수불용성의 바이오퍼포먼스-향상 아쥬반트로서, 계면활성제 특성을 거의 또는 전혀 갖지 않는 아쥬반트, 및 (c) 상기 농약 및 아쥬반트가 모두 용해될 수 있는 물-비혼화성 용매를 포함하는 마이크로캡슐의 수성 분산액을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

내부에 물질이 캡슐화되어 있는 마이크로캡슐의 수성 분산액을 포함하는 마이크로캡슐화된 농약 조성물로서, 상기 마이크로캡슐은 2 마이크로미터 미만의 평균 직경과 전체 조성물 중 3 중량% 미만의 전체 폴리머 외벽 농도를 가지고, 상기 마이크로캡슐 내에 캡슐화된 물질은 (a) 농약, (b) 상기 농약에 대한 수 불용성의 바이오포퍼먼스-향상 아쥬반트, 및 (c) 상기 농약 및 아쥬반트가 모두 용해될 수 있는, 물-비혼화성 용매를 포함하고, 상기 아쥬반트 대 상기 농약의 중량비는 1:50 내지 200:1이며, 상기 아쥬반트는 친수기/친지질기 밸런스 (HLB)가 9 이하인 것인 마이크로캡슐화된 농약 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아쥬반트가 하기 화학식



및 그 알콕시화 유도체를 가지며, 상기 식 중, R은 12 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 또는 알케닐기이며, X는 히드록시; 일차, 이차, 삼차, 또는 사차 아민; 아민 옥사이드; 포스포네이트; 포스페이트; 포스페이트 에스테르; 티올; 설폭시드; 설피드; 설포네이트; 설피드; 헤테로시클릭 모이어티; 글루코시드; 폴리글루코시드 또는 알킬화 글루코시드; 사르코시네이트; 베타인; 아미도아민; 카르복실산; 아미드; 에스테르; 에테르 설피드; 에테르 아민; 에테르 카르복실레이트; 및 에테르 포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 -X 작용기는 알콕시화된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알콕시기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서, 아쥬반트 분자 하나 당 평균 1 내지 2개의 에톡시기, 또는 아쥬반트 분자 하나 당 1 내지 20개의 프로폭시기 또는 부틸옥시기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 R은 선택적으로 알콕시화된 분지쇄 또는 직쇄의, 16 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐 기인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 R은 선택적으로 알콕시화된 C₁₈ 분지쇄 알킬 또는 C₁₈ 알케닐기인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 R은 선택적으로 알콕시화된 올레일 또는 이소스테아릴인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농약은 친지질성 농약인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물-비혼화성 용매는, 디젤 오일; 이소파라핀; 자일렌; 프로필 벤젠 분획; 혼합된 나프탈렌 및 알킬 나프탈렌 분획; 광물유; 화이트 오일; 캐스터 오일; 해바라기유; 케로센; 카프릴산의 디메틸 아미드; 염소화 지방족 또는 방향족 탄화수소; 디에틸렌 글리콜의 n-부틸, 에틸, 또는 메틸 에테르의 아세테이트; 디프로필렌 글리콜의 메틸 에테르의 아세테이트; 메틸에틸케톤; 이소포론; 메틸 또는 트리메틸시클로헥사논; 헥실 또는 헵틸 아세테이트; 메틸 올레이트; 옥틸 메틸 신나메이트 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아췌반트가 하기 화학식 (II)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물;



상기 식 중, R₁은 C₁₆ 내지 C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 알케닐기이며, R₂는 에틸 또는 이소프로필이며, n은 8 내지 30이며, m은 0 또는 1이며, R₂가 에틸일 때, R₃는 C₁ 내지 C₇ 알킬기이며, R₂가 이소프로필일 때, R₃는 수소 또는 C₁ 내지 C₇ 알킬기이다.

청구항 13

제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농약은 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물:

플루지폼(fluzifop), 메소트리온, 포메사펜, 트랄록시딴, 나프로파미드, 아미트라즈, 프로파닐, 시프로다닐, 피리메타닐, 디클로란, 테크나젠, 토클로포스 메틸, 플람프로프(flamprop) M, 2,4-D, MCPA, 메코프롭, 클로디나프-프로파길, 시할로프-부틸, 디클로프 메틸, 할로옥시폼, 퀴잘로프-P, 인돌-3-일아세트산, 1-나프틸아세트산, 이소크산벤, 테부탐, 클로르탈 디메틸, 베노닐, 벤푸러세이트, 디캄바, 디클로베닐, 베나졸린, 트리아조옥사이드, 플루아주론, 테플루벤주론, 펜메디팜, 아세토클로르, 알라클로르, 메톨라클로르, 프레틸라클로르, 테닐클로르, 알록시딴, 부트록시딴, 클레토딴, 시클로딴, 세톡시딴, 테프랄옥시딴, 펜디메탈린, 디노테르브, 비페녹스, 옥시플루오르펜, 아시플루오르펜, 플루오로글리코펜-에틸, 브롬옥시닐, 이옥시닐, 이마자메타벤즈-메틸, 이마자피르, 이마자퀸, 이마제타피르, 이마자픽, 이마자목스, 플루미옥사진, 플루미클로락-펜틸, 피클로람, 아모도셀푸론, 클로르셀푸론, 니코셀푸론, 림셀푸론, 트리아술푸론, 트리알레이트, 페블레이트, 프로셀포카르브, 몰리네이트, 아트라진, 시마진, 시아나진, 아메트린, 프로메트린, 테르부틸아진, 테르부트린, 설코트리온, 이소프로투론, 리누론, 페누론, 클로로톨루론, 메톡수론, 아조옥시스트로빈, 트리플옥시스트로빈, 크레조옥심 메틸, 파목사돈, 메토미노스트로빈 및 피코옥시스트로빈, 카르벤다짐, 티아벤다졸, 디메토모르프, 빈클로졸린, 이프로디온, 디티오카르바메이트, 이마잘릴, 프로클로라즈, 플루퀸코나졸, 에폭시코나졸, 플루트리아폴, 아자코나졸, 비테르탈올, 브로무코나졸, 시프로코나졸, 디페노코나졸, 헥사코나졸, 파클로부트라졸, 프로피코나졸, 테부코나졸, 트리아디메폰, 트르티티코나졸, 펜프로피모르프, 트리데모르프, 펜프로피딘, 만코제브, 메티람, 클로르탈로닐, 티람, 지람, 캅타폴, 캅탄, 폴렛, 플루아지남, 플루투아닐, 카르복신, 메타락실, 부피리메이트, 에티리몰, 디목시스트로빈, 플루옥사스트로빈, 오리사스트로빈, 메토미노스트로빈, 프로티오코나졸, 8-(2,6-디에틸-4-메틸-페닐)테트라히드로피라졸로[1,2-d][1,4,5]옥사디아제핀-7,9-디온, 및 2,2-디메틸-프로피온산-8-(2,6-디에틸-4-메틸-페닐)-9-옥소-1,2,4,5-테트라히드로-9H-피라졸로[1,2-d][1,4,5]옥사디아제핀-7-일 에스테르; 아바멕틴, 아세페이트, 아세타미프리트, 아크리나쓰린, 알라니카브, 알디카브, 알레쓰린, 알파-사이페르메트린, 아미트라즈, 아술람, 아자디라크틴, 아자메티포스, 아진포스-에틸, 아진포스-메틸, 벤디오카브, 벤푸라카브, 벤솔탐, 베타-사이플루쓰린, 베타-사이페르메트린, 비펜쓰린, 바이오알레쓰린, 바이오레스메트린, 비스트리플루론, 보락스, 부프로페진, 부톡시카르복심, 카두사포스, 카르바틸, 카르보푸란, 클로르프로팜, 클로티아니딘, 사이플루쓰린, 시할로쓰린, 사이프메쓰린, 델타메쓰린, 디에토펜카브, 디플루벤주론, 디노테푸란, 에마멕틴, 엔도술판, 페녹시카브, 펜티온, 펜발레레이트, 피프로닐, 할펜록스, 헵타클로르, 히드라메틸논, 이미다클로프리드, 이미프로쓰린, 이소프로카브, 람다 시할로쓰린, 메타미도포스, 메티오카브, 메토밀, 니텐피람, 오메토에이트, 페르메트린, 피리미카브, 피리미포스 메틸, 프로폭수르, 테부페노지드, 티아메톡삼, 티오디카브, 트리플루모론, 자일리카브 및 이들 중 둘 이상의 혼합물.

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 조성물, 특히 아주반트를 포함하는 마이크로캡슐화된 농약 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 농약과 같은 활성 성분들은, 마이크로캡슐 피막 외벽 내에 활성 조성물이 내포되는 형태로 제형화될 수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 빈번하게, 마이크로캡슐 피막 외벽은 활성 조성물이 벽을 통해 천천히 확산됨에 따라, 또는 벽이 서서히 붕괴됨에 따라서 제어된 방출을 제공하도록 설계된다. 그러나, 또한 W097/44125에 기술된 것과 같은 적용에도 있는데, 여기서, 마이크로캡슐은 일시적인 보호만을 제공하고, 조성물의 사용이 개시되자마자 비교적 신속하게 붕괴된다.

[0003] 마이크로캡슐화된 조성물은 종종, 마이크로캡슐의 현탁액, 예를 들면, 수성 현탁액을 보조하기 위한 비-생물학적으로 활성인 계면활성 폴리머를 포함한다. 약제 및 농약의 바이오퍼포먼스(bioperformance)를 향상시키는 다수의 계면활성제 및 아주반트가 알려져 있다. 그러나, 그러한 계면활성제들은 캡슐화가 진행되는 동안 종종 유/수 계면에 위치하며, 외벽-형성 반응을 방해하는 경향이 있기 때문에, 마이크로캡슐화 조성물 내의 바이오퍼포먼스 향상 계면활성제를 사용함에 있어서 주의를 기울여야 한다.

발명의 상세한 설명

[0004] 본 발명에 따르면, 내부에 물질이 캡슐화되어 있는 마이크로캡슐의 수성 분산액을 포함하는 마이크로캡슐화된 농약 조성물로서, 마이크로캡슐 내부에 캡슐화된 물질은 (a) 농약, (b)상기 농약에 대한 수불용성의 바이오퍼포먼스-향상 아주반트로서, 계면활성제 특성을 거의 또는 전혀 갖지 않는 아주반트, 및 (c) 상기 농약 및 아주반트가 모두 용해될 수 있는 물-비혼화성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 마이크로캡슐화된 농약 조성물을 제공한다.

[0005] 만약 농약이 아주반트에 가용성이라면, 아주반트가 아주반트 및 용매 둘 다로 사용될 수도 있다 (즉, 물질 (b) 및 (c)가 한 가지로서 동일할 수 있다). 그러나, 일반적으로는, 농약 및 아주반트가 모두 용해될 수 있는 별도의 물-비혼화성 용매를 사용하는 것이 더 편리할 것이다.

[0006] 아주반트는 마이크로캡슐화 외벽-형성 과정을 심각하게 방해하지 않아야 하며, 이러한 이유로, 계면활성제 특성을 거의 또는 전혀 갖지 않는다. 일반적으로, 아주반트는 9 또는 그 미만의 친수기/친지질기 밸런스를 가질 것이다. 이러한 범주에 속하는 물질의 일부는 계면 장력을 감소시킬 것이지만, 수중유 에멀전용 분산제로서는 유효하지 않을 것이다. 본 명세서에서 사용되는 "수-불용성" 액상 아주반트라 함은, 아주반트의 수용성이 극히 작은 것을 의미한다기 보다는, 수성상으로의 아주반트의 심각한 손실이 없는 것을 가리키는 것으로 생각되어야 한다는 것을 이해해야 한다. 일반적으로, 아주반트의 수용성은 0.1 중량% 미만이며, 바람직하게는 0.01 중량% 미만이다. 액상의 수불용성 아주반트 혼합물도 사용될 수 있다.

[0007] 수불용성 액상 아주반트 (오일류)는 일반적으로 수성의 농약 제형으로 통합되기 어려우며, 특히, 그 조성물이 사용 전에 희석하여 사용하도록 설계된 농축물이라면 더욱 그러하다. 그러므로 수-불용성 액상 아주반트는, 사용할 수 있는 경우라 하더라도, 보다 편리한 "빌트-인" 농축물 형태보다는, 농부에 의해 탱크 믹스로서 첨가되는 경향이 있다. 더욱이, 탱크 믹스로서 첨가되도록 설계된 아주반트 조성물이라 하더라도, 본래의 액상 아주반트의 양립성을 증가시킬 목적의 계면활성제와 같은 성분을 포함하는 복합 혼합물인 경향이 있다.

[0008] 계면활성제 특성을 거의 또는 전혀 갖지 않는 적절한 수불용성 아주반트는 바람직하게는 하기 화학식

[0009] R-X (I),

[0010] 및 그 알콕시화 유도체를 가지며, 상기 식 중, R은 12 내지 20의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 또는 알케닐기이며, X는 히드록시, 아민(일차, 이차, 삼차, 또는 사차), 아민 옥사이드, 포스포네이트, 포스페이트, 포스페이트 에스테르, 티올, 설폭시드, 설피온, 설포네이트, 설피이트, 헤테로시클릭 모이어티(이미다졸린, 모르폴린, 피롤리돈, 피페라진 등), 글루코시드, 폴리글루코시드 또는 알킬화 글루코시드, 사르코시네이트, 베타인(설포 및 포스포 베타인 포함), 아미도아민, 카르복실산, 아마이드, 에스테르 및 상기 작용기들의 조합, 예를 들

면, 에테르 설페이트, 아민, 카르복실레이트 및 포스포네이트이다. 작용기 -X는, HLB를 9 이상으로 높이지 않는 한도에서 알콕시화될 수 있다. 알콕시기는 일반적으로 2 내지 4의 탄소 원자를 포함할 것이다. 구체적으로, 평균 1 내지 2의 에톡시기를 갖는 샘플은 일반적으로 현저한 계면활성제 특성을 부여하지 않고 통합될 수 있다. 프로콕시기 또는 부틸옥시기는 일반적으로 계면활성제 특성을 부여하는 효과를 갖지 않으며, 따라서, 아췌반트가 액상으로 유지되는 한도에서 더 많은 수의 상기 작용기를 도입하는 것이 가능하다. 일반적으로 1 내지 20의 상기 작용기를 도입할 수 있다.

[0011] R은, 바람직하게는, 16 내지 20의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄의 알킬 또는 알케닐기이다. R이 알케닐기일 경우, 하나 또는 그 이상의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이는 시스 또는 트랜스 구조일 수 있다. 바람직하게는 R은 1 내지 3의 이중 결합을 갖는다. 일반적으로, 이중 결합은 시스 구조인 것이 바람직하다. R인 C₁₈ 분지쇄 알킬 또는 C₁₈ 알케닐기, 예를 들면 올레일 또는 이소스테아릴인 것이 특히 바람직하다. 상기 모든 경우에 있어서, R은 선택적으로 알콕시화될 수 있다.

[0012] 특히 바람직한 아췌반트는, 0 내지 2의 에톡시기로 선택적으로 알콕시화된 올레일 알콜 또는 스테아릴 알콜; 및 올레산 또는 스테아르산 및 이들의 C1 내지 C4 알킬 에스테르이다.

[0013] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적절한 아췌반트의 예로는, 다음을 들 수 있다:-

[0014] "Brij" 92, 평균 2 몰의 에톡실레이트를 갖는 올레일 알콜 에톡실레이트

[0015] "Adol" 320, 올레일 알콜

[0016] "Priolene" 6910, 올레산

[0017] "Turbocharge", 오일 및 단쇄 에톡실레이트의 독점적 혼합물

[0018] "Merge", 오일 및 단쇄 에톡실레이트의 독점적 혼합물

[0019] "Dash", 오일 및 단쇄 에톡실레이트의 독점적 혼합물

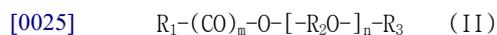
[0020] "Silwet" L77, 에톡시화 실리콘

[0021] "Ethomeen" S12, 단쇄 에톡시화 지방 아민

[0022] "Hystrene" 9018, 스테아르산.

[0023] 당업자라면, 주어진 활성 성분에 대해 가장 적절한 아췌반트 종류를 선택할 수 있을 것이다. 예를 들면, 친지질성 농약의 바이오퍼포먼스를 향상시키기에 특히 적절한 아췌반트는, 시판되는 혼합물 "Turbocharge", "Dash", LI700 및 "Merge", 그리고 단일 성분 아췌반트, 예를 들면, 메틸 올레이트, 올레일 알콜 및 "Brij" 92를 포함한다.

[0024] 또한 적절한 신규의 아췌반트는 동 발명자의 동시-계류 국제 출원 WO 03/022048A1에 개시되어 있다. 이러한 적절한 아췌반트는 하기 화학식을 갖는다:



[0026] 상기 식 중, R₁은 C₁₆ 내지 C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 알케닐기이며, R₂는 에틸 또는 이소프로필이며, n은 8 내지 30이며, m은 0 또는 1이며, R₂는 에틸이며, R₃는 C₁ 내지 C₇ 알킬기이며, R₂가 이소프로필일 때, R₃는 수소 또는 C₁ 내지 C₇ 알킬기이다.

[0027] 본 발명의 방법은 유상에 가장 쉽게 용해되는 친지질성 농약에 대해 특히 적절하다.

[0028] 적절한 농약의 예는 다음을 포함한다:

[0029] (a) 제초제, 예를 들면, 플루지포프(fluzifop), 메소트리온, 포메사펜, 트랄콕시딴, 나프로파미드, 아미트라즈, 프로파닐, 시프로다닐, 피리메타닐, 디클로란, 테크나젠, 토클로포스 메틸, 플람프로프(flamprop) M, 2,4-D, MCPA, 메코프롭, 클로디나프-프로파길, 시할로포프-부틸, 디클로포프 메틸, 할로옥시포프, 퀴잘로포프-P, 인돌-3-일아세트산, 1-나프틸아세트산, 이소크산벤, 테부탐, 클로르탈 디메틸, 베노밀, 벤푸러세이트, 디캄바, 디클로베닐, 베나졸린, 트리아조옥사이드, 플루아주론, 테플루벤주론, 펜메디팜, 아세트클로르, 알라클로르, 메톨라클로르, 프레틸라클로르, 테닐클로르, 알록시딴, 부트록시딴, 클레토딴, 시클로딴, 세톡시딴, 테프랄옥시딴,

펜디메탈린, 디노테르브, 비페녹스, 옥시플루오르펜, 아시플루오르펜, 플루오로글리코펜-에틸, 브롬옥시닐, 이 옥시닐, 이마자메타벤즈-메틸, 이마자피르, 이마자퀸, 이마제타피르, 이마자픽, 이마자목스, 플루미옥사진, 플루미클로락-펜틸, 피클로람, 아모도설푸론, 클로르설푸론, 니코설푸론, 림설푸론, 트리아솔푸론, 트리아레이트, 페블레이트, 프로설포카르브, 몰리네이트, 아트라진, 시마진, 시아나진, 아메트린, 프로메트린, 테르부틸아진, 테르부트린, 실코트리온, 이소프로투론, 리누론, 페누론, 클로로틀루론, 및 메톡수론;

[0030] (b) 살진균제, 예를 들면, 아조옥시스트로빈, 트리플옥시스트로빈, 크레조옥심 메틸, 파콕사돈, 메토미노스트로빈 및 피코옥시스트로빈, 카르벤다짐, 티아벤다졸, 디메토모르프, 빈클로졸린, 이프로디온, 디티오카르바메이트, 이마잘릴, 프로클로라즈, 플루코코나졸, 에폭시코나졸, 플루트리아폴, 아자코나졸, 비테르탄올, 브로무코나졸, 시프로코나졸, 디페노코나졸, 헥사코나졸, 파클로부트라졸, 프로피코나졸, 테부코나졸, 트리아디메폰, 트리티코나졸, 펜프로피모르프, 트리데모르프, 펜프로피딘, 만코제브, 메티람, 클로로탈로닐, 티람, 지람, 캅타폴, 캅탄, 폴렛, 플루아지남, 플루톨아닐, 카르복신, 메타락실, 부피리메이트, 에티리몰, 디목시스트로빈, 플루옥사스트로빈, 오리사스트로빈, 메토미노스트로빈, 프로티오코나졸, 8-(2,6-디에틸-4-메틸-페닐)테트라히드로피라졸로[1,2-d][1,4,5]옥사디아제핀-7,9-디온, 및 2,2-디메틸-프로피온산-8-(2,6-디에틸-4-메틸-페닐)-9-옥소-1,2,4,5-테트라히드로-9H-피라졸로[1,2-d][1,4,5]옥사디아제핀-7-일 에스테르; 및

[0031] (c) 살충제, 예를 들면, 아바멕틴, 아세페이트, 아세트아미프리트, 아크리나스린, 알라니카브, 알디카브, 알레쓰린, 알파-사이페르메트린, 아미트라즈, 아솔람, 아자디라크틴, 아자메티포스, 아진포스-에틸, 아진포스-메틸, 벤디오카브, 벤푸라카브, 벤솔탐, 베타-사이플루스린, 베타-사이페르메트린, 비펜쓰린, 바이오알레쓰린, 바이오레스메트린, 비스트리플루론, 보락스, 부프로페진, 부톡시카르복심, 카두사포스, 카르바릴, 카르보푸란, 클로르프로팜, 클로티아니딘, 사이플루쓰린, 시할로쓰린, 사이프메쓰린, 텔타메쓰린, 디에토펜카브, 디플루벤주론, 디노테푸란, 에마멕틴, 엔도술판, 페녹시카브, 펜티온, 펜발레레이트, 피프로닐, 할펜프록스, 헵타클로르, 히드라메틸논, 이미다클로프리트, 이미프로쓰린, 이소프로카브, 람다 시할로쓰린, 메타미도포스, 메티오카브, 메토밀, 니텐피람, 오메토에이트, 페르메트린, 피리미카브, 피리미포스 메틸, 프로폭수르, 테부페노지드, 티아메톡삼, 티오디카브, 트리플루모론, 및 자일리카브.

[0032] 활성 성분에 대한 아주반트의 비율은, 사용 의도를 만족시킬 수 있도록 고려된 활성 성분에서 가장 적절한 것으로 당업자가 쉽게 선택할 수 있다. 그러나, 아주반트와 농약 모두의 원하는 용해도를 가질 수 있는 적절한 용매를 선택하는 경우에는, 양립가능성 또는 안정성 문제로 인하여 아주반트의 농도가 제한받지 않는다는 것이 본 발명의 조성물의 장점이다. 반대로, 본 발명에 사용될 수 있는 아주반트는 종래의 수성 농약 제제에 "빌트-인"되기가 어렵거나 불가능하다. 따라서, 활성 성분에 대한 아주반트의 비율은, 그러한 함량의 아주반트가 종래 기술을 이용하여 "빌트-인"될 경우에는 불안정하다 해도, 탱크-믹스 적용에 있어서는 가장 유용한 것으로 밝혀졌다는 것을 반영할 수 있다. 일반적으로 활성 성분에 대한 아주반트의 비율은 1:50 내지 200:1 범위일 것이며, 바람직하게는 1:5 내지 20:1이다.

[0033] 물-비혼화성 용매로서 사용하기에 적절한 매우 다양한 물질들을 당업자는 알 것이다. 그 예로는, 디젤 오일, 이소과라핀, 방향족 용매, 특히, 알킬 치환된 벤젠, 예를 들면, 자일렌 또는 프로필 벤젠 분획 및 혼합된 나프탈렌 및 알킬 나프탈렌 분획; 광물유, 화이트 오일, 캐스터 오일, 해바라기유, 케로센, 지방산의 디알킬아מיד, 특히 카프릴산과 같은 지방산의 디메틸 아מיד; 염소화 지방족 및 방향족 탄화수소, 예를 들면, 1,1,1-트리클로로에탄 및 클로로벤젠, 글리콜 유도체의 에스테르류, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜의 n-부틸, 에틸, 또는 메틸 에테르의 아세테이트, 디프로필렌 글리콜의 메틸 에테르의 아세테이트, 케톤류, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 이소포론 및 메틸 또는 트리메틸시클로헥산 (디히드로이소포론) 및, 에스테르류, 예를 들면, 헥실 또는 헵틸 아세테이트, 메틸 올레이트 또는 옥틸 메틸 신나메이트가 포함된다. 물-비혼화성 용매의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0034] 모든 물-비혼화성 용매가 아주반트 및 농약의 모든 조합에 반드시 적절하지는 않을 것이며, 당업자라면 가장 적당한 물-비혼화성 용매를 쉽게 선택할 수 있을 것으로 이해될 것이다. 케톤류, 예를 들면, 메틸에틸케톤 또는 시클로헥산 또는 이들의 혼합물과 같은 용매가 편리하게 사용될 수 있지만, 간단한 지방 알콜, 예를 들면, 올레일 알콜은 용매를 이용하지 않고도 캡슐화할 수 있다. SOLVESSO 200과 같은 비극성 용매는 비교적 적은 예폭실레이트기를 갖는 아주반트와 사용될 수 있으며, 반면, 케톤류와 같은 보다 극성인 용매는 "Silwet" L77과 같은 장쇄 예폭실레이트의 경우에 적당하다.

[0035] 아주반트는 당업계에 주지된 기술을 이용하여 마이크로캡슐화할 수 있다.

[0036] 캡슐화 과정은, 농약과 아주반트를 포함하는 유적(oil droplets)을 둘러싸고 폴리머 외벽을 형성함으로써 수행한다. 바람직하게는, 폴리머 외벽은 둘 또는 그 이상의 폴리머 전구체의 반응에 의해 형성된다. 이러한 폴리

며 전구체 중 다수가 공지되어 있으며, 적절한 폴리머 전구체 및 반응 조건은, 쉽게 파괴될 수 있는 비교적 일시적인 폴리머 외벽에서부터, 상당한 시간에 걸쳐서 느린 방출을 제공하는 비교적 내구성이 있는 폴리머 외벽의 범위 내에서 폴리머 외벽 두께와 지속성을 제공하도록 당업자가 선택할 수 있다. 외부 요인에 의해 붕괴되는 폴리머 외벽 물질을 제공하는 폴리머 전구체 또한 공지되어 있다. 이와 같이, 예를 들면, 목적하는 농작물에 적용하기 위하여 농약 제제를 물로 희석하면, 폴리머 외벽 물질은 캡슐화된 물방울 내의 삼투압 변화에 의해 파괴될 수도 있고, 또는 예를 들면, 태양광의 작용으로 붕괴될 수도 있다.

[0037] 또 다른 예는, 적절한 시약에 의해 화학적으로 분해될 수 있는 작용기를 외벽에 통합시키는 것이다. 그러한 분해가능 염기 작용기의 아미노플라스트 외벽으로의 통합은 WO 00/05951에 기재되어 있다.

[0038] 폴리머 전구체는 일반적으로, 서로 반응하여 교차결합된 폴리머 외벽을 형성하는 둘 또는 그 이상의 성분을 포함한다. 캡슐화 기술에 사용될 수 있는 다양한 범위의 폴리머 전구체들이 알려져 있다. 폴리아민, 폴리올 또는 폴리티올과 반응할 수 있는 폴리아소시아네이트, 폴리올 또는 폴리아미드와 반응할 수 있는 다관능기 산 염화물, 폴리올 또는 폴리티올과 반응할 수 있는 벨라민 포름알데히드 및 페놀 포름알데히드과 같은 아미노플라스트 수지.

[0039] 오일 및 물 내에서의 외벽 형성 성분의 용해도에 따라서, 하나의 성분은 오일 내에 용해하고 기타 성분들은 물에 용해하여, 캡슐 외벽을 형성하는 둘 사이의 반응이 둘 사이의 계면에서 일어나도록 할 수도 있다.

[0040] 대안적으로, 성분들 사이의 반응이 촉매 없이는 비교적 느리게 진행되는 경우, 최초 분산액을 만들기 전에 오일 내에 성분들을 같이 용해시키고, 수용성 상 전이 촉매를 물에 첨가하여, 그들 사이의 반응을 유발하여 유적 표면에서 캡슐 외벽을 형성하도록 할 수 있다.

[0041] 이러한 유형의 방법은, 예를 들면, USP 4956129 및 USP 5332584에 기재된 폴리티올과 같은 크로스링커와 반응할 수 있는 아미노플라스트에 의해 설명될 수 있다.

[0042] 두 성분들 사이의 반응은 촉매가 없는 경우 느리며, 두 성분 모두 오일에 같이 용해될 수 있다. 외벽-형성 반응은, 수용성 상전이 촉매를 물에 가함으로써 개시될 수 있다. 예를 들면, 아미노플라스트 수지, 이를 테면, Beetle 80 (에테르화 우레아 포름알데히드, 상품명 American Cyanamid)을, 크로스링커, 예를 들면 펜타에리쓰리톨 테트라키스 (3-머캡토프로피오네이트)와 같은 폴리티올과 함께 오일 내에 용해시키고, 그리고 나서, 알킬나프탈렌 소듐 설포네이트와 같은 상전이 촉매를 그 에멀전에 첨가함으로써, 유/수 계면에서 폴리머 외벽이 형성되도록 하여, 유상의 물방울을 캡슐화할 수 있다.

[0043] 아미노플라스트 외벽을 형성할 수 있는 또 다른 유형의 방법은 WO 01/19509에 기재되어 있다.

[0044] 코아세르베이트 화학 반응 또한, 상기 제형에 대해 우수한 효과를 얻기 위해 채용될 수 있다. 코아세르베이트를 제조하기 위한 많은 기술들이 알려져 있다. 이러한 기술들은, 젤라틴/검 아라빅 시스템 및 폴리머 음이온/양이온 시스템의 합성 짝짓기 효과를 포함한다.

[0045] EP 0902724에 기술된 방법은 아췌반트 성분의 신속한 방출을 제공하기 위해 특히 적절하다.

[0046] 본 발명의 조성물은, 마이크로캡슐 외벽을 형성하는데 사용되는 유용성(oil-soluble) 성분과 함께 용매 내에서 농약과 아췌반트를 용해시키고, 그리고 난 후, 수용성 폴리머, 예를 들면 폴리비닐 알콜과 같은 안정제의 존재 하에서 수중유 에멀전을 형성함으로써 편리하게 제조할 수 있다. 그리고 나서 적절한 마이크로캡슐화 반응을 이용하여 마이크로캡슐을 형성한다. 현탁 보조제 또는 분산 보조제를 이용하여 마이크로캡슐을 현탁할 수도 있다. 최종 혼합물에 사용되는 분산제의 유형은 저장 안정성 및 제형의 품질을 결정하는데 중요하지 않다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 캡슐화 과정을 방해할 수 있는 이러한 상태에서 현탁 또는 분산 보조제로서 분산제를 포함하는 것이 완전히 가능하다. 농약 조성물에 사용되는 통상의 첨가제도 본 조성물에 포함될 수 있다.

[0047] 만약 캡슐화된 조성물을 신속하게 방출시키고자 한다면, 얇은 박, 또는 유사한 표면 상에서 제형을 건조시키면서, 얇은 외벽의 마이크로캡슐을 얻을 필요가 있다. 일반적으로, 약 2 마이크론의 평균 직경을 갖는 마이크로캡슐은 약 3 중량%의 제형 내 폴리머 외벽 농도를 요구한다. 폴리머 양이 더 많으면 방출 속도를 늦출 것이다. 캡슐의 직경 및 외벽 형성 폴리머의 양을 이용하여, 사용 조건 및 요구되는 살충제에 따라 캡슐의 성능을 조절할 수 있다.

실시예

[0048] 본 발명은 하기하는 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명될 것이며, 모든 백분율과 부는 다른 표시가 없는 한

중량%, 중량부이다.

[0049] 실시예 1

[0050] 용매 메틸 시클로헥사논 (2.3g)과 함께 트랄콕시딤 공업 분말 (96.8% w/w 활성 성분)을 비이커에 (0.56 g) 무게를 달아 넣었다. 부드럽게 교반하면서 용해시키고, 이 시점에서 올레일 알콜 (1.15g)을 가하였다. 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI, "Suprasec" 2211, Huntsman Corporation)을 0.12g 첨가하여 용액을 만들어, 후속하는 마이크로캡슐화 과정의 오일상으로 이용하였다. 상기 오일상을, 20% w/w 폴리비닐 알콜 수용액 ("Gohsenol" GLO3, Nippon Synthetic Chemical Industry Company) 3.39g에, 고전단 믹서를 이용하여 격렬하게 교반하면서 천천히 가하였다. 상기 오일상이 첨가되면, 그 에멀전을 2 분간 격렬하게 전단력을 가하고, 그리고 나서, 10% 디에틸렌 트리아민 (DETA) 용액 0.4g을 신속하게 가하였다. 생성된 마이크로캡슐 현탁액을 물 2g으로 희석하여, 하기 백분율 농도가 되었다.

[0051]

트랄콕시딤	5.6
메틸 시클로헥사논	22.9
올레일 알콜	11.5
MDI	1.2
GLO3 (20%)	6.8
DETA 10%	0.4
물	51.7

[0052] 실시예 2-17

[0053] 실시예 1의 전체적인 방법을 이용하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 활성 성분, 아쥬반트 및 용매 및 외벽-형성 물질과 기타 성분의 비율을 표 1에 나타내었다.

[0054]

실시예	농약	아쥬반트	용매
2	아조옥시스트로빈	"Brij" 92	메틸시클로헥사논
3	아조옥시스트로빈	올레일 알콜	메틸시클로헥사논
4	아조옥시스트로빈	"Brij" 92를 주성분으로 한 곡물유 농축물	메틸시클로헥사논
5	클로로탈로닐	"Turbocharge"	Aromatic 100
6	디우론	"Turbocharge"	메틸시클로헥사논
7	포메사펜	"Turbocharge"	메틸시클로헥사논
8	포메사펜	"Silwet" 77	메틸에틸 케톤
9	포메사펜	올레일 알콜	메틸에틸 케톤
10	포메사펜	"Brij" 92	메틸에틸 케톤
11	포메사펜	"Silwet" 77	MEK/Me 시클로헥사논*
12	포메사펜	올레일 알콜	메틸 시클로헥사논
13	포메사펜	"Brij" 92	MEK/Me 시클로헥사논
14	트랄콕시딤	"Brij" 92	메틸 시클로헥사논
15	트랄콕시딤	올레일 알콜	메틸 시클로헥사논
16	트랄콕시딤	"Turbocharge"	메틸 시클로헥사논
17	피코옥시스트로빈	"Brij" 92를 주성분으로 한 곡물유 농축물	메틸 시클로헥사논

[0055] *MEK/Me 시클로헥사논은 메틸에틸 케톤과 메틸 헥사논의 혼합물을 나타낸다.

[0056]

실시예	농약	아쥬반트	용매	MDI	GLO3	DETA	물
2	5%	10%	25%	2.8%	8%	0.7%	48.5%
3	5%	10%	26%	2.9%	8%	0.7%	48.4%
4	5%	10%	25%	2.7%	8%	0.7%	48.6%
5	2%	2%	36%	1.2%	7%	0.4%	51.4%
6	2%	2%	36%	1.2%	7%	0.4%	51.4%
7	4%	4%	32%	1.2%	7%	0.4%	51.4%
8	3%	3%	28%	6%	4%	0.3%	55.7%
9	3%	3%	28%	6%	4%	0.3%	55.7%

10	3%	3%	28%	6%	4%	0.3%	55.7%
11	3%	3%	26%	10%	4%	0.6%	53.4%
12	3%	3%	26%	10%	4%	0.6%	53.4%
13	3%	3%	26%	10%	4%	0.6%	53.4%
14	5%	10%	25%	1.2%	7%	0.4%	51.4%
15	6%	11%	23%	1.2%	7%	0.4%	51.4%
16	6%	12%	24%	2.5%	8%	1.7%	45.8%
17	8%	8%	24%	1.2%	7%	0.4%	51.4%

[0057]

비교예 1-5

[0058]

본 비교예는, 본 발명의 마이크로캡슐화된 조성물이, 종래 기술로써는 안정할 수 없는 농도로 마이크로캡슐 내에 아췘반트가 존재하는 안정한 농축물을 제공한다는 사실을 보여준다.

[0059]

비교예 1

[0060]

실시예 3과의 비교예로서, 마이크로캡슐화된 샘플 (10% w/w)과 동일한 농도로 물 내에 올레일 알콜을 포함하는 샘플을 제조하였다. 이 샘플은 두 개의 분명한 층을 형성하였다. 용매 및 통상의 유화제를 첨가했더니 에멀전이 형성되었으며, 이것은 잠시 동안 안정하였으나, 한 시간 후에 분리되었고, 시판되는 아조옥시스트로빈의 현탁액 농축물과 안정하지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0061]

비교예 2

[0062]

실시예 2와의 비교예로서, 마이크로캡슐화된 샘플 (10% w/w)과 동일한 농도로 물 내에 "Brij" 92를 포함하는 샘플을 제조하였다. 이 샘플은 응집되었으며, 불안정하였고, 통상의 유화제 및/또는 용매를 첨가한 경우에도 역시 그러하였다. 실시예 2에 기재된 것에 대응하는 비-캡슐화 제제는 안정하지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0063]

비교예 3

[0064]

실시예 4와의 비교예로서, 마이크로캡슐화된 샘플과 동일한 농도(10% w/w)로, 시판되는 탱크 믹스 아췘반트 Turbocharge를 물 내에 함유하는 샘플을 제조하였다. 본 샘플은 한 시간 후에 크립상이 되었다. 통상의 유화제 및/또는 용매를 사용하여 상기 문제를 해결하고자 시도하였으나, 장기 안정성을 얻을 수 없었으며, 이것은 제형화 작업이 수월하지 않다는 것을 의미한다.

[0065]

비교예 4

[0066]

실시예 9와의 비교예로서, 마이크로캡슐 샘플과 동일한 농도(3% w/w)로 물 내에 올레일 알콜을 포함하는 샘플을 제조하였다. 본 샘플은 두 개의 분명한 구분층을 형성하였으나, Synperonic NP8의 첨가에 의해 수중유 에멀전을 형성하는 것이 가능하였다. 이 에멀전은 한 시간 이상 경과 후에는 안정하지 않았다. 용매 및/또는 살충제 (포메사펜)의 첨가는 장기 안정성 문제를 해결해 주지 못했다.

[0067]

비교예 5

[0068]

실시예 10과의 비교예로서, 마이크로캡슐화된 샘플의 농도 (3% w/w)와 동일한 농도로 물 내에 Brij 92를 함유하는 샘플을 제조하였다. 이 샘플은 응집되었으며 불안정하였고, 심지어, 용매 및/또는 통상의 유화제를 첨가한 경우에도 그러하였다. 실시예 10에 기재된 것에 대응하는 비캡슐화된 제제는 한 시간 경과 후에 안정하지 않은 것으로 밝혀졌다.