

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

A01N 25/10

A01N 25/26

(45) 공고일자 1989년04월25일

(11) 공고번호 특1989-0001145

(21) 출원번호

특1985-0002536

(65) 공개번호

특1985-0007366

(22) 출원일자

1985년04월16일

(43) 공개일자

1985년12월04일

(30) 우선권주장

82987 1984년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인

구미아이 가가꾸 고오교오 가부시끼가이사 모찌쓰끼 노부히코

일본국 도오꼬오도 다이또오꾸 이께노하따 1-4-26

(72) 발명자

오오따 마사아끼

일본국 시즈오까엔 시미즈시 야찌요쵸오 7-3

아다찌 교오이찌

일본국 시즈오까엔 야이즈시 스미레다이 1-9-18

사까모도 아끼라

일본국 시즈오까엔 시즈오까시 기다 1664-7

(74) 대리인

장용식

심사관 : 정훈 (책자공보 제1551호)**(54) 서방성(徐放性) 입상 농약****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

서방성(徐放性) 입상 농약

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 입상농약에 관한 것이며, 더욱기 상세하게는 서방성 입상농약에 관한 것이다.

근년에 농약의 노령절약화, 약해방지, 농약에 의한 환경오염의 방지 등의 목적으로 활성성분을 서방화 하는 시도가 수많이 수행되어 왔다.

종래부터 제안되어 있는 서방성 농약의 제조기술에는 여러가지가 있으나 그들을 대별하면 (1) 상온 반응성 경화수지와 농약을 동시에 혼합하여 용출을 서방화 하는것(일본국 특개소 48-5940호 공보 참조), (2) 농약을 마이크로 캡슐화 하는것(특개소 48-4643호 공보 참조), (3) 입상농약에 합성수지를 불린후 블록화 방지를 위해 미분말을 입히는 것(특공소 41-19080호 공보 참조), (4) 상온에서 고상의 친유성 기제를 함유시키는 것(특개소 55-4356호 공보 참조), (5) 흡착제에 활성성분을 담지시키는 것(특개소 56-156201호 공보 참조)등등이 있다.

그러나 이들의 서방성 농약은 어느 것이나 결점이 많다. 즉 어느 경우에 있어서도 서방화의 효과가 불충분하며 서방화의 목적인 잔효성의 연장, 환경오염의 방지 및 약해의 경감등을 충분히 달성하지 못하고, 또 각각 첨가제(합성수지, 친유성기제, 흡착제 등)을 많이 필요로 하며, 공업면, 경제면에서 반드시 실용적이지는 않다.

예컨대(1),(3)과 같이 합성수지를 혹은(4)와 같이 고상 친유성기제를 사용한 경우는 용출을 완전히 제어하기 위해서는 상당히 다량의 수지 또는 친유성기제를 필요로 하고, 다량을 사용하여 용출의 억제가 가능하게 되어도 용출을 자유로히 조절하는 것은 극히 어렵다.

또한 이것들을 처리한 입상농약의 표면에 있어서는 첨가제의 균일성이 결여된 경우에는 핀홀이 생겨서 그 점으로부터 용출제어의 균형이 무너지는 등 공업적 이용가치도 낮은 것이다.

(2)에 대하여는 마이크로 캡슐화하기 위해서는 설비, 제조공정 등에 다대한 비용을 요하고 실용성도 결여된다.

(5)에 대하여는 활성성분을 흡착시키기 위해서는 흡착제를 많이 필요로 하거나, 또는 흡착력이 큰 흡착제를 필요로 한다.

그러나 이 경우, 성분을 강고하게 흡착해 버린 결과, 수중에서 완전히 활성성분을 방출하지 못하는 경우가 많으며 그런 경우는 불경제다.

상기 현상을 감안하여 본 발명자 등은 공업적, 경제성의 양면에서 실용적이며, 또한 충분한 서방성

을 지니는 제제기술의 개발에 대하여 예의연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

본 발명의 목적은 상기한 종래기술의 결점을 해결한 신규인 서방성 입상농약을 제공하는데 있다,

본 발명에 대하여 개설하면 본 발명의 서방성 입상농약은 농약용 활성성분 및 담체를 함유하는 입상조성물에 이소시아네이트 화합물 및 유동 파라핀으로 구성된 피복층을 마련한 것을 특징으로 한다.

또 본 발명의 서방성 입상농약은 농업용 활성성분 및 담체를 함유하는 입상조성물에 이소시아네이트 화합물 및 유동 파라핀으로 구성된 피복층을 마련하여 다시 그 외층으로서 유기분말 및/또는 무기분말의 피복층을 설비한 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서 농약용 활성성분 및 담체를 함유하는 입상조성물은 상기 피복층을 설치함으로써 그의 입상조성물중의 담체로부터의 활성성분의 방출을 제어하는 것이고 또 피복층의 외층으로서 유기분말 및/또는 무기분말의 피복층을 마련함으로써 이것을 조장하는 것이 인정되었다.

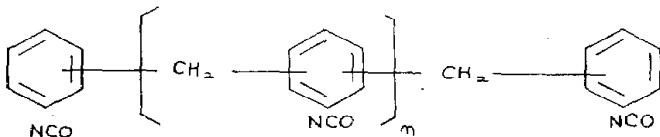
그리하여 피복층의 이소시아네이트 화합물 및 유동 파라핀의 작용은 이것을 이론적으로 설명하는 것은 곤란하나, 실험적으로 양자의 병용에 의해서 처음으로 본 발명의 효과를 달성하는 것이 확인되었다.

다음에 본 발명에서 사용하는 이소시아네이트 화합물, 유동 파라핀, 유기분말 또는 무기분말 및 농약용 활성 성분에 대하여 설명한다.

본 발명에 있어서 이소시아네이트 화합물로서는 임의의 이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있으나 특히 다수의 이소시아네이트기를 가지는 이소시아네이트 화합물이 유효하다.

이하에 예시를 하나 그들 화합물은 단독으로도 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용이 된다.

헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 지방족 디이소시아네이트 ; m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 툴릴렌-2,6-디이소시아네이트, 툴릴렌 -2,4-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 클로로페닐렌-2,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나이트-3,3'-디메틸-디페닐, 3-메틸-디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 디페닐에틸 디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트 ; 1-메틸 시클로헥실-2,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥실-2,6-디이소시아네이트, 비스(이소시아나이트 시클로헥실)-메탄과 같은 지방족 디이소시아네이트 ; 2,4,6-트리이소시아나이트 툴루엔, 2,4,4'-트리이소시아나이트 디페닐 에텔과 같은 트리 이소시아네이트 ; 일반식



(식중 n은 0 또는 10이상의 정수)로 표시되는 아닐린과 포름알데히드와의 축합에 의해서 얻어지는 폴리아민의 상응하는 혼합물을 포스겐화 함으로써 생성되는 메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트.

본 발명에 있어서 이소시아네이트 화합물은 상기 화합물에 한정되지 않으나, 바람직하게는 방향족 이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트, 트리이소시아네이트, 및 고관능성 폴리이소시아네이트를 함유하는 메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트의 조제 혼합물이 좋다.

본 발명에 있어서 유동파라핀은 석유로부터 얻어지는 상온에서 액상의 포화 탄산수소이며, 일반으로 탄소수 20이하의 혼합물로서 시판되고 있다.

본 발명에 있어서 유기분말 또는 무기분말로서는 클레이, 탈크, 규조토, 벤토나이트 등의 광물질 미분, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 염화나트륨 등의 염류, 화이트 카아본류, 전분, 셀룰로오스 등의 천연고분자, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸 셀룰로오스 등의 합성 또는 반합성 고분자 등의 미분말을 들 수 있으며, 특히 100 멃시아하의 미분말을 들 수 있으며, 수용성이라도 조제시에 분체이면 좋다.

본 발명에 있어서 농약용 활성성분으로서는 특히 한정되지 않으나 대표적인 예로서 5-메틸-1,2,4-트리아졸로(3,4-b)-벤조티아졸(트리시클라졸), 1,2,5,6-테트라하이드로-4H-피롤[3,2,1-ij]퀴놀린-4-온(피로퀴론), 디이소프로필-1,3-디티오란-2-일리덴-말로네이트(이소플로티오란), 3-알릴옥시-1,2-벤조이소티아졸-1,1-디옥시드(프로페나졸), 2,3-디하이드로-2,2-디메틸벤조프란-7-일-N-메틸카르바메이트(카르보푸란), 2,3-디하이드로-2,2-디메틸벤조푸란-7-일(디부틸 아미노티오)-N-메틸 카르바메이트(카르보슬판), 2,2-디메틸-1,3-벤조디옥시졸-4-일-N-메틸 카르바메이트(펜타이소칼프), 0,0-3,5,6-트리클로르-2-피리딜-0,0-디메틸포스포로티오에이트(클로르피리포스메틸), 2-클로르-1-(2,4-디클로르페닐)비닐디메틸 포스페이트(디메틸 핀포스), 0,0-디메틸-0-[3-메틸-4-(메틸티오)페닐]티오포스페이트(MPP), 1,3-비스(카르바 모일티오)-2(N,N-디메틸아미노)프로판 염산염(칼립), 2,4-비스(에틸아미노)-6-메틸티오-1,3,5-트리아진(시메트린), S-에틸헥사하이드로-1H-아제핀-1-카르보티오에이트(몰리네이트), 2-클로로-2',6'-디에틸-N-(프록시메틸)아세토아닐리드(부타클로로), 2-(β-나프틸옥시)플로피온 아닐리드(나프로 아닐리드), 4-(2,4-디클로로벤조일)1,3-디메틸-5-피리조일-p-톨루엔솔포네이트(피라졸레이트), S-p-클로로벤질 디에틸티오 카르바메이트(펜티오캅)을 들 수 있으며, 또 이 활성성분은 단독 또는 2종 이상 배합한 조성이라도 좋다.

상기 활성성분과 배합되는 단체로서는 일반의 입상 농약의 담체로서 사용되는 광물질 미분 예컨대 클레이, 탈크, 규조토, 벤토나이트 등의 여러 흡착성 담체가 사용된다.

활성성분과 담체와의 배합비율은 특히 한정되지 않으나, 서방성 입상농약으로서의 활성성분의 사용량에 따라서 결정된다.

활성성분의 양은 서방성 입상농약의 중량을 기본으로 하여 0.05 내지 30중량%이며, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%이다.

피복층을 형성하는 이소시아네이트 화합물과 유동 파라핀과의 비율은 1 : 10 내지 10 : 1, 바람직하게는 1 : 5 내지 5 : 1이다.

그리하여 서방성 입상농약으로서의 중량을 기본으로 하여 이소시아네이트 화합물, 유동 파라핀의 사용량은 각각 1.0 내지 20.0중량%, 바람직하게는 2.0 내지 10.0중량%이다.

외층으로서의 유기분말 또는 무기분말의 사용량은 3.0 내지 30.0중량%이며, 바람직하게는 5.0 내지 20.0중량%이다.

상기한 각 재료의 사용량은 서방성 입상농약의 1입(粒)에 대한 염밀한 조성비율이 아니고 그 제조시에 있어서 각 재료의 사용비율을 뜻한다.

그리고 각각의 사용량 및 비율을 목적으로 하는 농약 활성성분의 서방화의 정도에 의하여 조정할 수가 있으며, 그에 따라서 자유로이 활성성분의 용출성을 제어하는 것이 가능하다.

본 발명의 서방성 입상농약에는 상기 각 성분외에 입상조성을 및 외층에 물리성 개량제, 안정화제, 착색제, 계면활성제 등의 보조제를 첨가하여도 좋고, 또 외층에 서방성을 요하지 않는 농업용 활성성분을 첨가하여도 좋다.

본 발명의 서방성 입상농약의 제조법으로서는 다음과 같은 방법을 채용할 수 있다.

먼저 농약용 활성성분 및 담체를 함유하는 입상조성을 얻는데는 다음의 3종의 방법을 들 수 있으나 한정되는 것은 아니다.

(1) 농약용 활성성분, 결합제, 담체 미분을 혼합, 분쇄후, 이겨널기 조립(造粒)에 의해서 입상조성을 얻는다.

(2) 흡유성의 입상담체 혹은 이겨널기 조립에 의해서 얻어지는 입상담체로의 액상농약을 또는 고체농약을 불휘발성 용매에 용해한 용액을 흡착시켜서 입상 조성을 얻는다.

(3) 입상담체 혹은 이겨널기 조립에 의해서 얻어지는 입상담체에 결합체를 통하여 농약용 활성성분을 피복시켜서 입상조성을 얻는 등의 방법이 있다.

이들의 방법에 의해서 얻어진 활성성분을 함유하는 입상조성을 이소시아네이트 화합물 및 유동파라핀을 따로따로 첨가 혹은 양자를 혼합하여 동시에 첨가함으로써 피복시킨다.

또한 유기분말 또는 무기분말을 피복시킨다.

이것들을 균일하게 피복시킴으로써 본 발명의 서방성 입상농약을 얻는다.

[발명의 실시예]

본 발명을 실시예, 참고예 및 시험예를 더우기 상세하게 설명한다.

이하의 실시예 및 참고예에 있어서 「부」 또는 「%」는 모두 「중량부」 또는 「중량%」를 표시한다.

[실시예 1]

트리시클라졸 45부에 폴리비닐알코올 30부, 클레이 925부를 가하여 혼합한후, 적당량의 물을 가하여 혼련한다. 이것을 조립기에 구멍직경 0.8mm의 스크리인을 부착하고 조립한다. 이 조립물을 건조후, 정립(整粒)하여 트리시클라졸 연입기제를 얻는다.

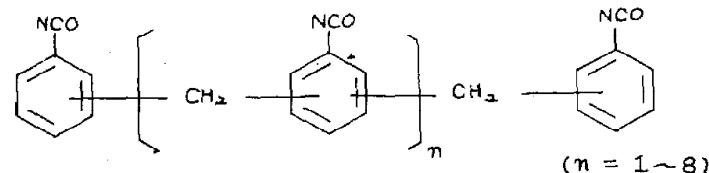
다음에 이 트리시클라졸 연입기제 900부를 취하여 툴릴렌-2,4- 및 -2,6-디이소시아네이트의 혼합물(비 8 : 2)50부를 피복하고 다음에 유동파라핀 50부를 균일하게 피복하여, 트리시클라졸 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 2]

트리시클라졸 50부에 폴리비닐알코올 30부, 클레이 920부를 가하여 실시예 1의 방법에 준하여 트리시클라졸 연입기제를 얻는다.

다음에 이 트리시클라졸 연입기제 800부를 취하고 하기의 메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트의 조제혼합물 50부와 유동파라핀 50부를 동시에 첨가하여, 균일하게 피복한후 외층으로서 규조토 100부를 가하여 균일하게 피복하고 트리시클라졸 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트



(메틸렌기가 붙는 위치는 이소시아네이트기에 대하여 o-, m-, p- 위)

[실시예 3]

16센시 및 32센시의 입상 탄산칼슘 775부를 취하고 피로키론 50부를 폴리에틸렌글리콜(분자량 약 400) 25부를 사용하여 혼합, 피복하고 피로키론을 함유하는 입상조성물을 얻는다.

다음에 2,4,6-트리이소시아네이트 툴루엔 30부를 가하고, 피복후 유동파라핀 30부를 가하여 균일하게 피복시킨다.

다시 외층으로서 탈크 90부를 피복하여 피로키론 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 4]

카르보슬판 73.5부에 폴리비닐알코올 20부, 벤토나이트 100부, 클레이 806.5부를 가하여 실시예 1의 방법에 준하여 카르보슬판을 함유하는 연입기제를 얻는다.

다음에 이 카르보슬판 연입기제 680부를 취하고 유동 파라핀 60부를 피복후, 디페닐-4,4'-디이소시아네이트 60부를 균일하게 피복한다.

다시 외층으로서 클레이 200부를 균일하게 피복하여 카르보슬판 5%를 함유하는 입자를 얻는다.

[실시예 5]

실시예 1에서 얻은 트리시클라졸 연입기제 900부를 취하여, 실시예 4에서 사용한 디페닐-4,4'-디이소시아네이트와 유동파라핀의 혼합물(1 : 1)40부를 피복한다. 다음에 화이트 카아본 10부를 균일하게 피복한후 프로파포스(0,0-디프로필-0-4-메틸티오페닐 포스페이트) 50부를 흡착시켜 트리시클라졸 4% 및 프로파포스 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 6]

트리시클라졸 55부, 카르보슬판 68부에 카르복시메틸 셀루로오스 나트륨 10부, 벤토나이트 300부, 탈크 567부를 가하여 실시예 1의 방법에 준하여 트리시클라졸 및 카르보슬판 연입기제를 얻는다.

다음에 이 연입기제 730부를 취하고 실시예 2에서 사용한 메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트의 조제 혼합물 80부와 유동파라핀 40부를 동시에 가하여 피복하였다.

다시 탄산칼슘 150부를 피복하여 트리시클라졸 4% 및 카르보슬판 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 7]

울리네이트 91부를 폴리비닐알코올 10부, 벤토나이트 200부, 클레이 699부를 가하여 실시예 1의 방법에 준하여 울리네이트 연입기제를 얻는다.

울리네이트 연입기제 880부를 취하고 유동파라핀 100부와 테트라메틸렌 펜타페닐 펜타이소시아네이트 20부의 혼합액을 교반하면서 가하여 균일하게 피복하고, 울리네이트 8%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 8]

규조트 100부, 벤토나이트 300부, 탄산칼슘 600부를 혼합하여 실시예 1의 조립방법에 준하여 활성성분을 함유하지 않는 입상의 공기제(空基劑)를 얻는다. 이 공기제 760부를 취하고 부타클로르 40부를 흡착시킨후 유동파라핀 70부를 피복하고 다음에 디페닐-4,4'-디이소시아네이트 30부를 피복한후, 분말 전분 100부를 균일하게 피복하여 부타클로르 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

[실시예 9]

실시예 8의 공기제 840부를 취하여 시메트린 15부를 벤티오카브 70부에 용해시킨 용액을 흡착시킨다. 이들에 유동파라핀 45부를 피복한다.

다음에 테트라메틸렌 펜타페닐 펜타이소시아네이트 30부를 균일하게 피복하고 시메트린 1.5% 및 벤티오카브 7%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 1]

트리시클라졸 40부와 클레이 600부를 혼합한후, 이 혼합물을 융점 58°C의 고형 파라핀 210부와 스테아린산(융점 58 내지 59°C) 150부의 가열용융 혼액중에 서서히 가하여 혼합한다.

이들의 혼합물을 약80°C로 가온하여 혼탁액으로 한후, 분사형 조립장치를 사용하여 분사조립하여 트리시클라졸 4%를 함유하는 조립을 얻는다.

[참고예 2]

실시예 1에서 얻는 트리시클라졸 연입기제(트리시클라졸 4.5% 함유) 900부를 취하고 툴릴렌-2,4-및 2,6-디이소시아네이트의 혼합물 100부를 균일하게 피복하여 트리시클라졸 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 3]

트리시클라졸 40부에 활성탄 300부, 폴리비닐알코올 30부, 클레이 630부를 혼합하여 실시예 1의 조립방법에 준하여, 조립 · 건조하여 트리시클라졸 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

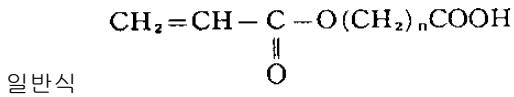
[참고예 4]

실시예 3에서 얻은 피로키론 5.9%를 함유하는 입상 조성을 850부를 취하여 유동파라핀 60부를 피복하여 또한 탈크 90부를 균일하게 피복하여 피로카론 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

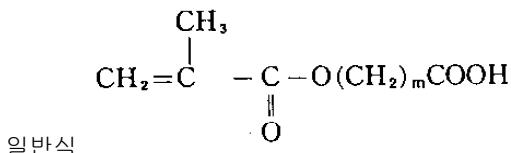
[참고예 5]

실시예 4에서 얻은 카르보슬판 연입기제 680부를 취하여 디페닐-4,4'-디이소시아네이트 240부와 하기한 아크릴 폴리올 20부를 혼합한 것을 가하여 균일하게 피복하고, 카르보슬판 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

아클릴 폴리올



(n=5~8)으로 표시되는 화합물과



(m=3~6)으로 표시되는 화합물의 중합물(평균분자량 2000 내지 4600)

[참고예 6]

실시예 1에서 얻은 트리시클라졸 연입기제 900부를 취하고 유동파라핀 50부와 프로파포스 50부의 혼합용액을 가하여 흡착·피복하여 트리시클라졸 4% 및 프로파포스 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 7]

실시예 6에서 얻은 트리시클라졸 및 카르보슬판 연입기제 730부를 취하고 실시예 2에서 사용한 메틸렌 가교 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트의 조제혼합물 120부를 피복하여 다시 탄산산칼슘 150부를 균일하게 피복하여, 트리시클라졸 4% 및 카르보슬판 5%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 8]

실시예 7에서 얻은 몰리네이트 연입기제 880부를 취하여 유동파라핀 30부, 에폭시 화합물(GAN[®] : 뉴쁜가야꾸(주)제) 60부, 폴리아미드계 화합물(리아크트 CA-101[®] : 산요오가세이(주)제)를 가하여 균일하게 피복하여 몰리네이트 8%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 9]

실시예 8에서 얻은 공기제 760부를 취하고 부타클로르 40부, 에폭시 화하물 (GOT[®] : 뉴쁜 가야꾸(주)제) 70부, 폴리아미드계 경화제(리아크트 CA-101[®] : 상술) 30부를 혼합한 용액을 가하여 공기제에 흡착시킨다.

균일하게 흡착후, 분말 전분 100부를 피복하여 부타클로르 4%를 함유하는 입제를 얻는다.

[참고예 10]

실시예 8에서 얻은 공기제 915부를 취하여 시메트린 15부를 벤티오카브 70부에 용해하여 용액을 기제에 흡착시켜서 시메트린 1.5% 및 벤티오카브 7%를 함유하는 입제를 얻는다.

상기한 실시예 1 내지 9 및 참고예 1 내지 10에서 제조한 입제에 대하여 이하에 나타낸 시험을 행하였다.

[시험예 1 수중 용출성시험]

실시예 및 참고예에 따라서 제조한 각 입제의 성분의 수중으로의 용출성을 시험하였다.

시험방법은 다음과 같다.

3ℓ 비커를 준비하고 그 안에 3도 경수 900ml를 넣고 20°C의 항온실내에 1일 정지한다.

미리 성분치를 측정한 입제 90mg을 이 비커내에 균일하게 살포한다.

살포 1일, 10일, 30일, 60일 및 100일 후에 비커내의 중심부(수심 1cm)에서 채수하여 각 성분을 가스 크로마토그래피 또는 그속 액체 크로마토그래피로 정량을 행하였다.

용출율은 수중에 용출한 각 성분의 양(μg)과 살포한 입제중에 함유된 각 성분의 양(μg)으로부터 다음식에 의하여 구하였다.

결과를 제 1 표에 표시하였다.

$$\text{수중용출율} (\%) = \frac{\text{수중에 용출된 성분량} (\mu\text{g})}{\text{살포한 입제중에 함유된 성분량} (\mu\text{g})} \times 100$$

각 성분의 정량법은 카르보슬판, 프로파포스 몰리네이트, 부타클로르, 벤티오카브, 시메트린에 대하여는 가스 크로마토그래피에 의해서, 또 트리시클라졸, 피로키론에 대하여는 고속액체 크로마트그래

피에 의해서 행하였다.

[제 1 표]

공시약제	성분명	수증율 (%)				
		1일 후	10일 후	30일 후	60일 후	100일 후
제 1 군	실시예 1 트리시클라졸	10.7	42.5	79.1	100	-
	실시예 2 보리시클라졸	2.5	12.6	49.1	81.5	100
	실시예 3 씨도기온	5.1	18.1	56.3	92.0	100
	실시예 4 카르보승관	0.9	7.1	21.6	63.7	98.9
	실시예 5 보리시클라졸	9.3	39.2	75.9	100	-
	실시예 6 프로파포스	79.1	100	-	-	-
	실시예 7 보리시클라졸	1.8	10.4	41.7	71.6	100
	실시예 8 카르보승관	1.0	11.5	46.2	75.2	100
	실시예 9 풀리네이트	19.2	49.8	99.3	100	-
	실시예 10 부타클로로	16.1	37.9	93.1	100	-
제 2 군	실시예 11 시베르린	17.0	45.3	100	-	-
	실시예 12 베티오카보	13.1	40.5	89.4	100	-
	참고예 1 트리시클라졸	2.7	5.4	13.6	20.3	20.5
	참고예 2 보리시클라졸	19.8	89.2	100	-	-
	참고예 3 트리시클라졸	42.7	59.1	60.7	61.2	60.5
	참고예 4 씨도기온	100.0	-	-	-	-
	참고예 5 카르보승관	47.1	100	-	-	-
	참고예 6 프로파포스	92.1	100	-	-	-
	참고예 7 트리시클라졸	39.4	95.2	100	-	-
	참고예 8 카르보승관	45.3	90.1	100	-	-
제 3 군	참고예 9 풀리네이트	85.2	100	-	-	-
	참고예 10 부타클로로	79.9	-	-	-	-
	참고예 11 시베르린	100	-	-	-	-
제 4 군	참고예 12 베티오카보	100	-	-	-	-

[시험예 2 도열병 방제시험]

실시예 1,2,3,5,6 및 참고예 1,2,3,4,6,7의 입제를 사용하여 도열병 방제효과 및 약해를 관찰하였다.

시험방법을 이하에 표시하였다.

① 육묘

육묘상(30×60×3cm)에서 육묘한 2.5엽기(葉期)의 수도(벼)(품종 : 아이찌 아사히)를 공시하였다.

② 약제처리

이양(移秧) 전일에 육묘상당 100g의 각 공지 입제를 배합하여 처리한후, 상자당 500ml의 관수 처리를 하였다.

③ 수도의 재배

약제처리 1일후에 이양기로 수도를 절단하여 1주 5경(1포기당 5줄기)의 수도를 각 콘테이너(TS-36, 54×36×15cm)에 4주(포기)씩 심었다.

또한 재식밀도인 콘테이너당 4주는 포장재식의 경우 약 2만주/10a에 상당한다.

④ 수도 도열병 방제효과의 검정

콘테이너를 도열병이 격발하고 있는 온실베드내에 옮기고 자연 감염시켜서 이양후 10일째(약해), 이양후 55일째(잎 도열병) 및 이양후 100일째(이식 도열병)에 조사를 행하고 방제효과 및 약해를 검정하였다.

단 잎 도열병의 조사는 일본 식물 방제발생 예찰 조사기준)에 따라 주당 병반면적률로 행하였다.

또 이식 도열병에 대하여는 다음 식에 의하여 이병도(%)를 산출하였다.

$$\text{이병도 (\%)} = \frac{\text{(마디·목 도열병 이병이삭수)} \times 4 - \text{(지경의 2/3이상 이병 이삭수)} \times 3 + \text{(지경의 1/3 내지 2/3이상 이삭수)} \times 2 + \text{(지경의 1/3이하 이병 이삭수)}}{\text{(조사이삭 총수)} \times 4} \times 100$$

또한, 약해의 평가는 다음의 기준에서 행하였다.

- : 건전잎(약해 무)

+ : 잎의 약20 내지 30%정도가 약해가 인정됨.

++ : 잎의 약30%정도 이상이 약해가 인정됨.

결과를 제 2 표에 표시한다.

[제 2 표]

	공시약제	성 분 명	이양후 10일 약해정도	이양후 55일 일 도열병반 면적율	이양후 100일 이 약 도열병 이병도
별명구	실시예 1	트리시클라졸	—	0.5	4.9
	실시예 2	트리시클라졸	—	0.1	0.9
	실시예 3	피토기론	—	0.3	1.2
	실시예 5	트리시클라졸 프로파포스	—	0.2	0.7
	실시예 6	트리시클라졸 카르보슬란	—	0.4	0.3
비교구	참고예 1	트리시클라졸	—	2.5	10.7
	참고예 2	트리시클라졸		4.2	39.4
	참고예 3	트리시클라졸	—	1.9	38.6
	참고예 4	피토기론		4.5	35.7
	참고예 6	트리시클라졸 프로파포스		5.1	39.1
	참고예 7	트리시클라졸 카드보슬란	—	4.0	29.9
	두 처리	—	—	10.9	28.6

[시험예 3]

살충력 간효성시험

(벼 뿌리 바구미 유충을 사용하여 잔효성 시험)

실시예 4,6 참고예 5,7의 입제를 사용하여 벼 뿌리 바구미 유충에 대한 살충력 잔효성시험을 실시하였다.

이하 시험방법을 표시하였다.

육묘, 약제처리는 시험예 2의 방법에 준하여 행하였다. 약제처리 1일후, 1주 5경의 것을 5000분의 1 아르의 봄그너 풋트에 이양하였다.

이양후 풋트는 지붕달린 포장내에 보존하여 수심을 3cm로 하였다.

유충의 접종은 미리 온실내의 콘테이너에서 성충을 산란시켜 수도를 보충하여 심으면서 사육한 것을 사용하였다. 1풋트당 각 10마리 방사(放飼)하였다.

조사는 유충의 접종 1주간후에 수도 뿌리부를 수세하여 유충수를 조사하였다.

결과를 제 3 표에 표시하였다.

[제 3 표]

별명구	공시약제	성분명	처리후 일주 및 보정생존율 (%)				
			10일	20일	30일	40일	50일
별명구	실시예 4	카르보슬란	0	0	0	4.1	12.0
	실시예 6	카르보슬란 트리시클라졸	0	0	5.2	11.3	24.1
비교구	참고예 5	카르보슬란	0	12.1	39.2	56.9	92.1
	참고예 7	카르보슬란 트리시클라졸	0	5.7	27.1	52.1	94.3

표중 예컨대 20일째의 데이터는 약제처리후 20일째에 유충을 접종하여 그의 1주간후에 유충수를 조사한 것이다.

[시험예 4]

제초효과시험

실시예 7,8,9 및 참고예 8,9,10의 입제를 사용하여 제초 효과시험을 행하였다.

시험방법을 이하에 표시한다.

5000분의 10아르의 봄그너 풋트를 사용하여 대소(代搔)시의 상태로 한후 각 풋트에 들돌피 30일 및 밭 뚝외풀, 마디꽃 및 물달개비의 혼합종자를 파종, 5mm 복토하였다. 잡초 파종후 8일재에 공시입제를 3kg/10a의 상당량을 뿌리고 약제처리후 10일, 20일, 30일 및 40일후의 들돌피, 밭 뚝외풀, 마디꽃, 물달개비의 잔존량을 조사하였다.

또한 약제처리시의 수심은 약3cm이며 그후는 관수하여 수심 3cm를 유지하였다.

결과를 제 4 표에 표시하였다.

[제 4 표]

공시약제	성분명	초 총	처리후 일수 및 노광역초율(%)			
			10日	20日	30日	40日
식시예 7	온리네이트	돌돌피	83.5	87.9	82.4	79.8
		반 뚝 외풀	72.5	72.1	68.4	65.6
		마디꽃	89.3	88.5	79.6	71.4
		풀알개비	92.1	83.5	80.3	77.7
방 영 구	신시예 8	돌돌피	98.4	97.2	96.3	91.9
		반 뚝 외풀	96.5	91.3	90.9	89.7
		마디꽃	94.5	98.2	89.2	82.5
		풀알개비	93.6	94.8	91.4	80.6
비 교 구	실시예 9	돌돌피	92.6	95.6	91.1	75.4
		반 뚝 외풀	79.4	83.6	80.3	71.8
		마디꽃	93.1	97.2	90.6	82.4
		풀알개비	95.1	92.6	90.9	87.2
창 고 예	온리네이트	돌돌피	80.6	14.3	0	0
		반 뚝 외풀	71.6	12.0	0	0
		마디꽃	87.2	38.0	14.3	0
		풀알개비	89.6	49.5	7.9	0
부 타 쿠 모	부타풀모르	돌돌피	97.1	79.5	49.5	20.4
		반 뚝 외풀	94.3	68.1	37.1	17.5
		마디꽃	93.8	55.4	24.5	10.5
		풀알개비	90.6	63.7	39.6	19.1
창고예 10	시메트린 엔피오카보	돌돌피	90.5	59.1	8.1	0
		반 뚝 외풀	79.1	43.5	2.5	0
		마디꽃	85.6	58.7	16.3	4.2
		풀알개비	94.5	59.1	24.6	0
무 쳐 리	-	돌돌피	0	0	0	0
		반 뚝 외풀	0	0	0	0
		마디꽃	0	0	0	0
		풀알개비	0	0	0	0

이상의 시험예에서도 명백한바와 같이 본 발명에 의한 서방성 입상농약은 종래 공지 서방성 입제와 비교하여 서방효과가 극히 우수하며, 약해의 회피나 약효의 지속기간의 연장등 생물적으로도 현저하게 유용한 것이다.

이상의 설명에서 명백한바와 같이 본 발명의 서방성 입상농약은 이소시아네이트 화합물 및 유동파라핀을 피복층으로 하여 병용함으로써 그들이 서로의 피복얼룩을 상보하며, 그들을 단독으로 사용하는 경우에 비하여 피복의 불균일성, 핀홀의 형성을 방지할 뿐만 아니라 소량의 사용으로 현저한 서방효과를 얻는 것을 가능케한 것이다.

또한 이것에 유기분말 또는 무기분말을 병용함으로써, 상술한 2종의 화합물의 병용에도 또한 존재하는 소량의 핀홀을 분말의 충전효과로 해소함으로써 보다 일종 서방효과를 향상시킬뿐만 아니라, 각각의 사용량을 감량하는 것이 가능하다.

또 본 발명에 의하면 사용하는 첨가제의 양을 조정하므로서 서방효과를 자유로이 제어할 수 있으며, 또한 종래기술에서는 불가능하였던 생물적효과(잔효성의 연장, 약해의 회피)를 얻는 서방성을 충분하게 얻을수가 있다.

한편 이소시아네이트 화합물과 유동파라핀을 피복후, 분말로서 흡유성 미분말 예컨데 화이트 카아본, 규조토 등을 사용함으로써 또 다른 농약용 활성성분을 흡착 혹은 결합제를 통하여 피복시킴으로써, 다층구조로 활성성분을 담지하는 입상농약을 얻어 복수의 활성성분을 다른 속도에서 방출시키는 것도 가능하다.

또 본 발명에 사용하는 첨가제는 비교적 소량으로 충분한 효과를 얻을 수 있어 제조공정에 있어서도 특수한 공정을 필요로 하지 않기 때문에 경제성·공업면에 있어서도 실용적이다.

이상과 같이 본 발명의 서방성 입상농약은 종래의 서방성 제제에서는 얻을 수 없었던 몇가지의 우수한 특징을 지니는 것이나 이것을 요약하면 다음과 같이 열기한다.

1. 본 발명에 의한 서방성 입상농약은 활성성분의 방출을 자유로이 조절할 수 있기 때문에 약효의 지속기간이 현저하게 연장된다. 이에 따라서 종래 복수회에 걸쳐서 살포처리 하였던 것을 보다 적은 살포회수로 대응이 가능하게 된다. 또 특히 근년 다용되는 수도의 재배형태인 육묘상(상자)에 있어서 본래 논에 심은 뒤의 본답(本沓)에 살포할 약제를 육묘단계에서 고밀도로(적은 면적이기 때문에 살포처리가 대단히 쉽다) 살포할수 있는등 노력절약화의 효과가 크다.

2. 한편 한번에 고농도의 용출이 있으면 식물체에 유해작용(약해)을 나타내는 활성성분이라도 항상 약효를 얻는데 충분한 범위의 저농도로 억제하는 것이 가능하며 1회의 살포처리로서 보다 장기간의 약효를 지속하면서 회피할 수가 있다. 또한 한번에 고농도의 약제가 용출하지 않음으로써 어개류(魚介類), 야생생물에 대하여도 보다 안전하다는 등의 이점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

활성성분과 활성성분을 서서히 방출할수 있는 담체로 되어 있는 서방성 입상 농약을 제조하는 방법

에 있어서, 농약 조성물의 입제를 이소시아네이트화합물 및 유동파라핀과 혼합하여, 입제의 표면에 이소시아네이트 화합물과 유동파라핀으로 되어 있는 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 서방성 입상 농약의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 이소시아네이트 화합물대 유동파라핀의 비가 중량으로 1 : 10 내지 10 : 1인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 이소시아네이트 대 유동파라핀의 비가 중량으로 1 : 5 내지 5 : 1인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 이소시아네이트화합물의 양이 서방성 입상농약 중량의 1.0 내지 20.0중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 이소시아네이트 화합물의 양이 서방성 입상농약 중량의 2.0 내지 10.0중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 유동파라핀의 양이 서방성 입상농약 중량의 1.0 내지 20.0중량 %인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유동파라핀의양이 서방성 입상농약 중량의 2.0 내지 10.0중량 %인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 피복층이 형성된 입제를 유기분말 및 또는 무기분말과 혼합하여 제1피복층위에 다시 외층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 유기분말 및 또는 무기분말의 양이 서방성 입상농약 중량의 3.0 내지 30.0중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 유기분말 및 또는 무기분말의 양이 서방성 입상농약의 5.0 내지 20.0중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

(ㄱ) 농약용 활성성분과 담체로 되어 있는 입제와, (ㄴ) 이소시네이트 화합물과 유도파라핀으로 되어 있는 입제의 피복층과로 되어 있는 것을 특징으로 하는 복합입제.

청구항 12

제11항에 있어서, (ㄷ) 유기분말 및 또는 무기분말로 되어 있는 제1피복층위에 형성된 외부피복층(외층)을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합입체.

청구항 13

농약용 활성성분과 활성성분을 서서히 방출할 수 있는 담체로 되어있는 입상농약 조성물에 있어서, 입제의 표면에 마련되어 있는 이소시아네이트 화합물과 유동파라핀으로 되어 있는 피복층을 포함하는 것을 특징으로 하는 입상농약 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1피복층위에 유기분말 및 또는 무기분말로 되어 있는 외층을 다시 포함하는 것을 특징으로 하는 입상농약 조성물.