



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월19일
(11) 등록번호 10-0869487
(24) 등록일자 2008년11월13일

(51) Int. Cl.

A01N 25/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7015456
(22) 출원일자 2003년11월27일
 심사청구일자 2007년06월05일
 번역문제출일자 2003년11월27일
(65) 공개번호 10-2004-0008195
(43) 공개일자 2004년01월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006323
 국제출원일자 2002년06월10일
(87) 국제공개번호 WO 2003/000053
 국제공개일자 2003년01월03일

(30) 우선권주장
10129855.2 2001년06월21일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

WO2000035278 A1*
US 6165940 B*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 크롭사이언스 아게

독일 40789 몬하임 알프레드-노벨-스트라세 50

(72) 발명자

베르메르로날드

독일연방공화국51371레버쿠젠오일렌캠프1

바우르페터

독일연방공화국51371레버쿠젠졸링거스트라세35

로젠펠트프랑크

독일연방공화국40764랑엔펠트줌스타디온70

(74) 대리인

이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김정민

(54) 오일-기제 혼탁 농축물

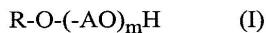
(57) 요 약

- 실온에서 고체인 적어도 하나의 농약 활성 화합물,
- 적어도 하나의 침투 촉진제,
- 적어도 하나의 식물성 오일,
- 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및/또는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및
- 임의로 유화제, 소포제, 방부제, 항산화제, 착색제 및/또는 불활성 충전 물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제로 구성된 신규한 오일-기제 혼탁 농축물, 이 혼탁 농축물을 제조하기 위한 방법 및 함유된 활성 화합물을 적용하기 위한 그의 용도.

특허청구의 범위

청구항 1

- 티아클로프리드(thiacloprid), 또는 티아클로프리드 및 β -사이플루트린(β -cyfluthrin)의 혼합물인 농약 활성 화합물,
- 하기 일반식 (I)의 알칸올 알콕실레이트로부터 선택된 적어도 하나의 침투 촉진제,
- 적어도 하나의 식물성 오일,
- 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제로부터 선택된 적어도 하나의 물질, 및
- 임의로 유화제, 소포제(antifoam agent), 방부제, 항산화제, 착색제 및 불활성 충전 물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제로 구성된 오일-기체(oil-based) 혼탁 농축물:



상기 식에서,

R은 4 내지 20 개의 탄소원자를 가진 적쇄 또는 측쇄 알킬을 나타내고,

AO는 에틸렌 옥사이드 래디칼, 프로필렌 옥사이드 래디칼, 부틸렌 옥사이드 래디칼, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 래디칼 또는 부틸렌 옥사이드 래디칼의 혼합물을 나타내며,

m은 2 내지 30의 수를 나타낸다.

청구항 2

삭제

청구항 3

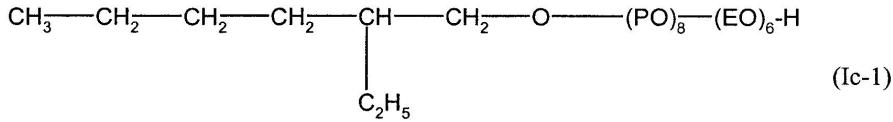
삭제

청구항 4

삭제

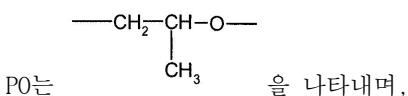
청구항 5

제 1 항에 있어서, 함유된 침투 촉진제가 하기 일반식 (Ic-1)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트인 것을 특징으로 하는 혼탁 농축물:



상기 식에서,

EO는 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 를 나타내고,

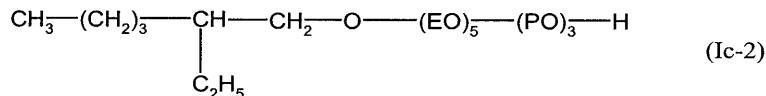


수 8 및 6은 평균값이다.

청구항 6

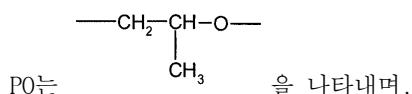
제 1 항에 있어서, 함유된 침투 촉진제가 하기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트인 것을 특징으로 하

는 혼탁 농축물:



상기 식에서,

EO는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 를 나타내고,



수 5 및 3은 평균값이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 함유된 식물성 오일이 해바라기유, 유채유(rapeseed oil), 올리브오일, 피마자유, 평지유(colza oil), 옥수수 배아유, 면실유 및 대두유로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 혼탁 농축물.

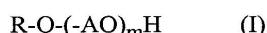
청구항 8

제 1 항에 있어서,

- 농약 활성 화합물의 함량이 5 내지 30 중량%이고,
- 침투 촉진제의 함량이 5 내지 55 중량%이며,
- 식물성 오일의 함량이 15 내지 55 중량%이고,
- 계면활성제 또는 분산보조제의 함량이 2.5 내지 30 중량%이며,
- 첨가제의 함량이 0 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 혼탁 농축물.

청구항 9

- 티아클로프리드(thiacloprid), 또는 티아클로프리드 및 β -사이클루트린(β -cyfluthrin)의 혼합물인 농약 활성 화합물,
- 하기 일반식 (I)의 알칸올 알콕실레이트로부터 선택된 적어도 하나의 침투 촉진제,
- 적어도 하나의 식물성 오일,
- 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제로부터 선택된 적어도 하나의 물질, 및
- 임의로 유화제, 소포제, 방부제, 항산화제, 착색제 및 불활성 충전 물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 서로 혼합하고, 이어서 생성된 혼탁액을 임의로 분쇄함을 특징으로 하여 제 1 항에 따른 혼탁 농축물을 제조하는 방법:



상기 식에서,

R은 4 내지 20 개의 탄소원자를 가진 직쇄 또는 측쇄 알킬을 나타내고,

AO는 에틸렌 옥사이드 래디칼, 프로필렌 옥사이드 래디칼, 부틸렌 옥사이드 래디칼, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 래디칼 또는 부틸렌 옥사이드 래디칼의 혼합물을 나타내며,

m 은 2 내지 30의 수를 나타낸다.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신규한 농약 활성 화합물의 오일-기체 혼탁 농축물, 이들 제제의 제조방법 및 함유된 활성 화합물을 적용하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 다수의 농약 활성 화합물의 무수 혼탁 농축물이 이미 개시되어 있다. 즉, EP-A 0 789 999호에는 활성 화합물 및 오일 이외에 각종 계면활성제의 혼합물(이들은 또한 침투 촉진제로서 작용한다) 및 증점제(thickening agent)로서 소수성 알루모-레이어 실리케이트를 함유하는 이러한 유형의 제제가 기술되어 있다. 이들 제제의 안정성은 양호하다. 그러나, 증점제가 의무적으로 존재하면 상기와 같은 이유로 그 제조가 보다 복잡해지기 때문에 불리하다. 또한, 각 경우에 증점제는 침투 촉진제의 첨가량의 일부를 흡수하며, 따라서 진정한 작용은 얻을 수 없다.

<3> 또한, US-A 6 165 940호는 농약 활성 화합물, 침투 촉진제 및 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물 이외에 유기 용매가 존재하는 비수성 혼탁 농축물을 이미 개시하고 있으며, 이러한 유형의 적합한 용매는 또한 파라핀 오일 또는 식물성 오일 에스테르이다. 그러나, 물로 희석하여 이들 제제로부터 제조될 수 있는 분무액의 안정성 및 생물학적 활성이 항상 충분한 것은 아니다.

발명의 상세한 설명

<4> 본 발명에 이르러,

- 실온에서 고체인 적어도 하나의 농약 활성 화합물,

<5> - 적어도 하나의 침투 촉진제,

<6> - 적어도 하나의 식물성 오일,

<7> - 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및/또는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및

<8> - 임의로 유화제, 소포제(antifoam agent), 방부제, 항산화제, 착색제 및/또는 불활성 충전 물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제로 구성된 신규한 오일-기체 혼탁 농축물이 밝혀졌다.

<9> 또한, 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물이

- 실온에서 고체인 적어도 하나의 농약 활성 화합물,

<10> - 적어도 하나의 침투 촉진제,

<11> - 적어도 하나의 식물성 오일,

<12> - 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및/또는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및

<13> - 임의로 유화제, 소포제, 방부제, 항산화제, 착색제 및/또는 불활성 충전 물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 서로 혼합한 다음 생성된 혼탁액을 임의로 분쇄함으로써 제조될 수 있음이 밝혀졌다.

<14> 마지막으로, 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물이 식물 및/또는 그의 서식지에 농약 활성 화합물을 적용하는데 매우 적합하다는 것이 밝혀졌다.

<15> 증점제를 함유하지 않지만 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물이 매우 양호한 안정성을 가진다는 것은 매우 놀라운 사실임을 알 수 있다. 또한, 거의 유사한 조성을 가진 이미 공지된 제제보다 탁월히 우수한 생물학적 활성을 나타낸다는 것은 예기치못한 사실이다. 또한, 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물은 또한 놀랍게도 그의 활성에 있어서 다른 성분 이외에 침투 촉진제만 또는 식물성 오일만 함유하는 유사한 제제를 능가한다. 이러한 상승 효과는 상술한 선행기술을 기초로 하여 예견될 수 없었다.

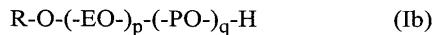
- <18> 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물은 또한 다수의 이점에 의해 구별된다. 즉, 이들 제제는 증점제가 존재하는 상응하는 제제를 제조하는 것 보다 덜 복잡하다. 또한, 본 발명에 따른 농축물을 물로 희석할 때, 이미 공지된 상응하는 제제의 경우에 빈번했던 유의적인 크림의 형성이나 문제있는 침전물의 형성이 모두 일어나지 않는 것이 유리하다. 마지막으로, 본 발명에 따른 제제는 함유된 활성 성분의 생물학적 활성을 돋기 때문에, 통상의 제제에 비해 높은 활성이 달성되거나 활성 화합물이 덜 필요하다.
- <19> 융점이 20 °C 이상인 고체 농약 활성 화합물은 본 조성물에서 식물 처리에 통상적인 모든 물질을 의미하는 것으로써 이해될 것이다. 살진균제, 살균제, 살충제, 살비제, 살선충제, 살연체동물제, 제초제, 식물 생장 조절제, 식물 영양제 및 방충제가 바람직하게 언급될 수 있다.
- <20> 언급될 수 있는 살진균제의 예는 다음과 같다:
- <21> 2-아닐리노-4-메틸-6-사이클로프로필피리미딘; 2',6'-디브로모-2-메틸-4'-트리플루오로메톡시-4'-트리플루오로메틸-1,3-티아졸-5-카복스아닐리드; 2,6-디클로로-N-(4-트리플루오로메틸벤질)벤즈아미드; (E)-2-메톡스이미노-N-메틸-2-(2-페녹시페닐)아세트아미드; 8-하이드록시퀴놀린 살페이트; 메틸 (E)-2-{2-[6-(2-시아노페녹시)-페리미딘-4-일옥시]-페닐}-3-메톡시아크릴레이트; 메틸 (E)-메톡스이미노[알파-(o-톨릴옥시)-o-톨릴]-아세테이트; 2-페닐페놀(OPP); 알디모르프, 암프로필포스, 아닐라진, 아자코나졸,
- <22> 벤알락실, 베노다닐, 베노밀, 비나파크릴, 비페닐, 비테르타놀, 블라스티시딘-S, 브로무코나졸, 부피리메이트, 부티오베이트,
- <23> 칼슘 폴리설파이드, 캡타폴, 캡탄, 카벤다짐, 카복신, 쿠노메티오네이트, 클로로네브, 클로로피크린, 클로로탈로닐, 클로졸리네이트, 쿠프라네브, 사이목사닐, 사이프로코나졸, 사이프로푸람, 카프로파미드,
- <24> 디클로로펜, 디클로부트라졸, 디클로플루아니드, 디클로메진, 디클로란, 디에토펜카브, 디페노코나졸, 디메티리물, 디메토모르프, 디니코나졸, 디노캄, 디페닐아민, 디피리티온, 디탈립포스, 디티아논, 도딘, 드라족솔론,
- <25> 에디펜포스, 에폭시코나졸, 에티리몰, 에트리디아졸,
- <26> 페나리몰, 펜부코나졸, 펜푸람, 페니트로판, 펜피클로닐, 펜틴 아세테이트, 펜틴 하이드록사이드, 페르밤, 페림존, 플루아지남, 플루디옥소닐, 플루오로미드, 플루킨코나졸, 플루실라졸, 플루설파미드, 플루톨라닐, 플루트리아풀, 폴랫, 포세틸-알루미늄, 프탈리드, 푸베리다졸, 푸라락실, 푸르메사이클록스, 펜헥사미드,
- <27> 구아자틴,
- <28> 헥사클로로벤젠, 헥사코나졸, 하이멕사졸,
- <29> 이마잘릴, 이미벤코나졸, 이민옥타딘, 이프로벤포스(IPB), 이프로디온, 이소프로티올란, 이프로발리카브,
- <30> 카수가마이신, 구리 제제, 예를 들어 쿠퍼 하이드록사이드, 쿠퍼 나프탈레네이트, 쿠퍼 옥시클로라이드, 쿠퍼설페이트, 쿠퍼 옥사이드, 옥신-구리 및 보르도(Bordeaux) 혼합물,
- <31> 만코퍼, 만코제브, 만네브, 메파니피림, 메프로닐, 메타락실, 메트코나졸, 메타설포카브, 메트푸록삼, 메티람, 메트설포박, 마이클로부타닐,
- <32> 니켈 디메틸디티오카바메이트, 니트로탈-이소프로필, 누아리몰,
- <33> 오푸라스, 옥사덕실, 옥사모카브, 옥시카복신,
- <34> 폐푸라조에이트, 웬코나졸, 웬사이쿠론, 포스디펜, 피마리신, 피페랄린, 폴리옥신, 프로베나졸, 프로클로라즈, 프로사이미돈, 프로파모카브, 프로피코나졸, 프로피네브, 피라조포스, 피리페녹스, 피리메타닐, 피로퀄론,
- <35> 퀸토젠(PCNB), 퀴녹시펜,
- <36> 황 및 황 제제,
- <37> 테부코나졸, 테클로프탈람, 테크나젠, 테트라코나졸, 티아벤다졸, 티사이오펜, 티오파네이트-메틸, 티람, 톨클로포스-메틸, 톨릴플루아니드, 트리아디메온, 트리아디메놀, 트리아죽시드, 트리클라미드, 트리사이클라졸, 트리데모르프, 트리플루미졸, 트리포린, 트리티코나졸, 트리플록시스트로빈,
- <38> 발리다마이신 A, 빈클로졸린,
- <39> 지네브, 지람,

- <40> 2-[2-(1-클로로-사이클로프로필)-3-(2-클로로페닐)-2-하이드록시프로필]-2,4-디하이드로-[1,2,4]-트리아졸-3-티온.
- <41> 언급될 수 있는 살균제의 예는 다음과 같다:
- <42> 브로노폴, 디클로로펜, 니트라피린, 니켈 디메틸디티오카바메이트, 카수가마이신, 옥틸리논, 푸란카복실산, 옥시테트라사이클린, 프로베나졸, 스트렙토마이신, 테클로프탈람, 쿠퍼 설페이트 및 다른 구리 제제.
- <43> 언급될 수 있는 살충제, 살비제 및 살선충제의 예는 다음과 같다:
- <44> 아바멕틴, 아세페이트, 아크리나트린, 알라니카브, 알디카브, 알파메트린, 아미트라즈, 아버멕틴, AZ 60541, 아자디라크틴, 아진포스 A, 아진포스 M, 아조사이클로틴,
- <45> 바실러스 투린기엔시스, 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-1-(에톡시메틸)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카보니트릴, 벤디오카브, 벤푸라카브, 벤설탑, 베타사이플루트린, 비펜트린, BPMC, 브로펜프록스, 브로모포스 A, 부펜카브, 부프로페진, 부토카복신, 부틸피리다벤,
- <46> 카두사포스, 카바릴, 카보푸란, 카보페노티온, 카보설판, 카탑, 클로에토카브, 클로르에톡시포스, 클로르펜빈포스, 클로르플루아주론, 클로르메포스, N-[(6-클로로-3-페리디닐)-메틸]-N'-시아노-N-메틸-에탄이미드아미드, 클로르피리포스, 클로르피리포스 M, 시스-레스메트린, 클로펜테진, 시아노포스, 사이클로프로트린, 사이플루트린, 사이할로트린, 사이헥사틴, 사이페메트린, 사이로마진,
- <47> 멜타메트린, 데메톤-M, 데메톤-S, 데메톤-S-메틸, 디아펜티우론, 디아지논, 디클로펜티온, 디클로르보스, 디클리포스, 디크로토포스, 디에티온, 디플루벤주론, 디메토에이트,
- <48> 디메틸빈포스, 디옥사티온, 디설포톤,
- <49> 에마멕틴, 에스펜발레레이트, 에티오펜카브, 에티온, 에토펜프록스, 에토프로포스, 에트림포스,
- <50> 펜아미포스, 펜아자퀸, 펜부타린 옥사이드, 페니트로티온, 페노부카브, 페노티오카브, 페녹시카브, 펜프로파트린, 펜피라드, 펜피록시메이트, 펜티온, 펜발레레이트, 피프로닐, 플루아주론, 플루사이클록수론, 플루사이트리네이트, 플루페녹수론, 플루펜프록스, 플루발리네이트, 포노포스, 포르모티온, 포스티아제이트, 푸브펜프록스, 푸라티오카브,
- <51> HCH, 헵테노포스, 헥사플루무론, 헥시티아족스,
- <52> 이미다클로프리드, 이프로벤포스, 아사조포스, 이소펜포스, 이소프로카브, 이속사티온, 이버멕틴, 람다-사이할로트린, 루페누론,
- <53> 삭제
- <54> 말라티온, 메카르밤, 메빈포스, 메설펜포스, 메트알데히드, 메트아크리포스, 메타미도포스, 메티다티온, 메티오카브, 메토밀, 메톨카브, 밀베멕틴, 모노크로토포스, 목시넥틴,
- <55> 날레드, NC 184, 니텐피람,
- <56> 오메토에이트, 옥사밀, 옥시데메톤 M, 옥시데프로포스,
- <57> 파라티온 A, 파라티온 M, 페메트린, 펜토에이트, 포레이트, 포살론, 포스메트, 포스파미돈, 폭심, 피리미카브, 피리미포스 M, 피리미포스 A, 프로페노포스, 프로메카브, 프로파포스, 프로폭수르, 프로티오포스, 프로토에이트, 피메트로진, 피라클로포스, 피리다펜티온, 피레스메트린, 피레트럼, 피리다벤, 피리미디펜, 피리프록시펜,
- <58> 퀴날포스,
- <59> 살리티온, 세부포스, 실라플루오펜, 설포텝, 설프로포스,
- <60> 테부페노지드, 테부펜피라드, 테부피리미포스, 테플루벤주론, 테플루트린, 테메포스, 테르밤, 테르부포스, 테트라클로르빈포스, 티아클로프리드, 티아페녹스, 티아메톡삼, 티오디카브, 티오파녹스, 티오메톤, 티오나진, 투린기엔신, 트랄로메트린, 트란스플루트린, 트리아라텐, 트리아조포스, 트리아주론, 트리클로르폰, 트리플루무론, 트리메타카브,

- <61> 바미도티온, XMC, 자일릴카브, 제타메트린.
- <62> 언급될 수 있는 살연체동물제의 예는 메트알데히드 및 메티오카브이다.
- <63> 언급될 수 있는 제초제의 예는 다음과 같다:
- <64> 아닐리드 이를테면, 예를 들어 디플루페니칸 및 프로파닐; 아릴카복시산 이를테면, 예를 들어, 디클로로피콜린산, 디캄바 및 피클로람; 아릴옥시알칸산 이를테면, 예를 들어 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, 플루르옥시페르, MCPA, MCPP 및 트리클로페르; 아릴옥시-페녹시-알칸산 에스테르 이를테면, 예를 들면 디클로포프-메틸, 페녹사프로프-에틸, 플루아지포프-부틸, 할록시포프-메틸 및 퀴잘로포프-에틸; 아지논 이를테면, 예를 들어 클로리다존 및 노르플루라존; 카바메이트 이를테면, 예를 들어 클로르프로팜, 데스메디팜, 펜메디팜 및 프로팜; 클로로아세트아닐리드 이를테면, 예를 들어 알라클로르, 아세토클로르, 부타클로르, 메타자클로르, 메톨라클로르, 프레틸라클로르 및 프로파클로르; 디니트로아닐린 이를테면, 예를 들어 오리잘린, 펜디메탈린 및 트리플루랄린; 디페닐 에테르, 이를테면, 예를 들어 아시플루오르펜, 비페녹스, 플루오로글리코펜, 포메사펜, 할로사펜, 락토펜 및 옥시플루오르펜; 우레아 이를테면, 예를 들어 클로르톨루론, 디우론, 플루오메투론, 이소프로투론, 리누론 및 메타벤즈티아주론; 하이드록실아민 이를테면, 예를 들어 알록시덤, 클레토덤, 사이클록시덤, 세톡시덤 및 트랄콕시덤; 이미다졸리논 이를테면, 예를 들어 이마제타페르, 이마자메타벤즈, 이마자페르 및 이마자퀸; 니트릴 이를테면, 예를 들어 브로목시닐, 디클로메닐 및 이옥시닐; 옥시아세트아미드 이를테면, 예를 들어 메페나세트; 설포닐우레아 이를테면, 예를 들어 아미도설푸론, 벤설푸론-메틸, 클로리무론-에틸, 클로르설푸론, 시노설푸론, 메트설푸론-메틸, 니코설푸론, 프리미설푸론, 피라조설푸론-에틸, 티펜설푸론-메틸, 트리아설푸론 및 트리베누론-메틸; 티오카바메이트 이를테면, 예를 들어 부틸레이트, 사이클로에이트, 디알레이트, EPTC, 에스프로카브, 몰리네이트, 프로설포카브, 티오벤카브 및 트리-알레이트; 트리아진 이를테면, 예를 들어 아트라진, 시아나진, 시마진, 시메트린, 테르부트린 및 테르부틸라진; 트리아지논 이를테면, 예를 들어 헥사지논, 메타미트론 및 메트리부진; 그 외에 이를테면, 예를 들어 아미노트리아졸, 벤푸레세이트, 벤타존, 신메틸린, 클로마존, 클로파랄리드, 디펜조쿠아트, 디티오피르, 에토푸메세이트, 플루오로클로리돈, 글루포시네이트, 글리포세이트, 이속사벤, 피리데이트, 퀸클로락, 퀸메락, 설포세이트 및 트리디판. 4-아미노-N-(1,1-디메틸에틸)-4,5-디하이드로-3-(1-메틸에틸)-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-카복스아미드 및 2-(((4,5-디하이드로-4-메틸-5-옥소-3-프로폭시-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)카보닐)아미노)설포닐)-메틸 벤조에이트가 또한 언급될 수 있다.
- <65> 언급될 수 있는 식물 생장 조절제의 예로는 클로로콜린 클로라이드 및 에테폰이 있다.
- <66> 언급될 수 있는 식물 영양제의 예로는 식물에 마크로- 및/또는 미량 영양소를 제공하기 위한 통상의 무기 또는 유기 비료가 있다.
- <67> 언급될 수 있는 방충제의 예로는 디에틸-톨릴아미드, 에틸헥산디올 및 부토피로녹실이다.
- <68> 본 조성물에 적합한 침투 촉진제는 식물내로 농약 활성 화합물 제제의 침투를 향상시키기 위해 통상적으로 사용되는 모든 물질이다. 하기 일반식 (I)의 알칸올 알콕실레이트가 바람직하다:
- <69> $R-O(-AO)_mH$ (I)
- <70> 상기 식에서,
- <71> R은 4 내지 20 개의 탄소원자를 가진 직쇄 또는 측쇄 알킬을 나타내고,
- <72> AO는 에틸렌 옥사이드 래디칼, 프로필렌 옥사이드 래디칼, 부틸렌 옥사이드 래디칼, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 래디칼 또는 부틸렌 옥사이드 래디칼의 혼합물을 나타내며,
- <73> m은 2 내지 30의 수를 나타낸다.
- <74> 특히 바람직한 침투 촉진제 그룹은 하기 일반식 (Ia)의 알칸올 알콕실레이트이다:
- <75> $R-O(-EO)_n-H$ (Ia)
- <76> 상기 식에서,
- <77> R은 상기 나타낸 의미를 가지며,
- <78> EO는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 를 나타내고,

<79> n은 2 내지 20의 수를 나타낸다.

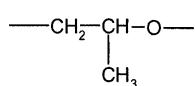
<80> 보다 특히 바람직한 침투 촉진제 그룹은 하기 일반식 (Ib)의 알칸을 알콕실레이트이다:



<82> 상기 식에서,

<83> R은 상기 나타낸 의미를 가지며,

<84> EO는 $-CH_2-CH_2-O-$ 를 나타내고,

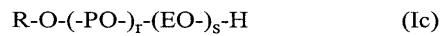


<85> PO는 $-CH_2-CH_2-O-$ 를 나타내며,

<86> p는 1 내지 10의 수를 나타내고,

<87> q는 1 내지 10의 수를 나타낸다.

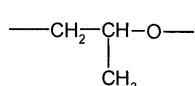
<88> 보다 특히 바람직한 침투 촉진제 그룹은 하기 일반식 (Ic)의 알칸을 알콕실레이트이다:



<90> 상기 식에서,

<91> R은 상기 나타낸 의미를 가지며,

<92> EO는 $-CH_2-CH_2-O-$ 를 나타내고,

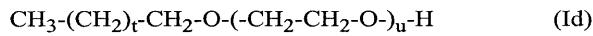


<93> PO는 $-CH_2-CH_2-O-$ 를 나타내며,

<94> r은 1 내지 10의 수를 나타내고,

<95> s는 1 내지 10의 수를 나타낸다.

<96> 보다 특히 바람직한 침투 촉진제 그룹은 하기 일반식 (Id)의 알칸을 알콕실레이트이다:



<98> 상기 식에서,

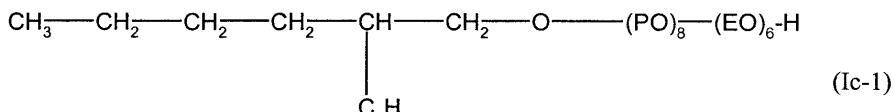
<99> t는 8 내지 13의 수를 나타내며,

<100> u는 6 내지 17의 수를 나타낸다.

<101> 앞서 나타낸 일반식에서,

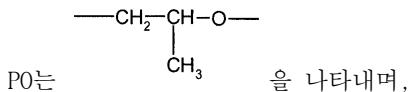
<102> R은 바람직하게는 부틸, i-부틸, n-펜틸, i-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, i-헥실, n-옥틸, i-옥틸, 2-에틸-헥실, 노닐, i-노닐, 헤실, n-도데실, i-도데실, 라우릴, 미리스틸, i-트리데실, 트리메틸-노닐, 팔미틸, 스테아릴 또는 에이코실을 나타낸다.

<103> 언급될 수 있는 일반식 (Ic)의 알칸을 알콕실레이트의 예는 하기 일반식 (Ic)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트이다:



<104> 상기 식에서,

<106> EO는 $-CH_2-CH_2-O-$ 를 나타내고,



<108> 수 8 및 6은 평균값이다.

<109> 특히 바람직한 일반식 (Id)의 알칸을 알콕실레이트는 t가 9 내지 12의 수를 나타내고 u가 7 내지 9의 수를 나타내는 구조식의 화합물이다.

<110> 상기 식은 알칸을 알콕실레이트의 일반적인 정의를 제시한다. 이들 물질은 상이한 사슬 길이를 가진 상기한 유형의 물질의 혼합물이다. 따라서, 지수의 경우, 또한 정수와는 다른 평균값이 산출될 수 있다.

<111> 예로서, t가 평균값 10.5를 나타내고, u가 평균값 8.4를 나타내는 일반식 (Id)의 알칸을 알콕실레이트가 언급될 수 있다.

<112> 상기 언급된 일반식의 알칸을 알콕실레이트는 공지되어 있거나 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(참조. WO 98-35 553, WO 00-35 278 및 EP-A 0 681 865).

<113> 가능한 식물성 오일은 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있고 식물로부터 수득될 수 있는 모든 오일이다. 예로서, 해바라기유, 유채유(rapeseed oil), 올리브오일, 피마자유, 평지유(colza oil), 옥수수 배아유, 면실유 및 대두유가 언급될 수 있다.

<114> 본 발명에 따른 오일-기제 혼탁 농축물은 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제 및/또는 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제를 포함한다.

<115> 적합한 비이온성 계면활성제 또는 분산보조제는 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 유형의 모든 물질이다. 바람직하게, 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 블록 공중합체, 선형 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방산의 반응 생성물, 또한 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알콜과 폴리비닐피롤리돈의 공중합체, 및 (메트)아크릴산과 (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체, 또한 임의로 인산화 및 염기에 의해 임의로 중성화될 수 있는 알킬 에톡실레이트 및 알킬아릴 에톡실레이트(여기서 소르비톨 에톡실레이트가 예로서 언급될 수 있다), 및 폴리옥시알킬렌아민 유도체가 언급될 수 있다.

<116> 가능한 음이온성 계면활성제는 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 유형의 모든 물질이다. 알킬설�onium 또는 알킬아릴설�onium의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염이 바람직하다.

<117> 더욱 바람직한 음이온성 계면활성제 또는 분산보조제의 그룹은 식물성 오일에 거의 용해되지 않는 폴리스티렌설피온산의 염, 폴리비닐설피온산의 염, 나프탈렌설피온산-포름알데히드 축합생성물의 염, 나프탈렌설피온산, 폐놀설피온산 및 포름알데히드의 축합생성물의 염 및 리그노설피온산의 염이다.

<118> 본 발명에 따른 제제에 함유될 수 있는 적합한 보조제는 유화제, 소포제, 방부제, 항산화제, 착색제 및 불활성 충전물질이다.

<119> 바람직한 유화제는 에톡실화 노닐페놀, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 알킬페놀의 반응생성물, 에톡실화 아릴알킬페놀, 에톡실화 및 프로폭실화 아릴알킬페놀 및 황산화 또는 인산화 아릴알킬 에톡실레이트 또는 -에톡시-프로폭실레이트(여기서, 폴리에틸렌 옥사이드-소르비탄 지방산 에스테르 및 소르비탄 지방산 에스테르와 같은 소르비탄 유도체가 예로서 언급될 수 있다)이다.

<120> 적합한 소포제 물질은 이러한 목적을 위해 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 모든 물질이다. 실리콘 오일 및 마그네슘 스테아레이트가 바람직하다.

<121> 가능한 방부제는 이러한 목적을 위해 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 모든 물질이다. 언급될 수 있는 예는 Preventol[®](바이엘 아게) 및 Proxel[®]이다.

<122> 적합한 항산화제는 이러한 목적을 위해 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 모든 물질이다. 부틸하이드록시톨루엔이 바람직하다.

<123> 가능한 착색제는 이러한 목적을 위해 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있는 모든 물질이다. 이산화티탄, 카본블랙, 산화아연 및 청색 안료 및 퍼마넨트 레드(Permanent Red) FGR이 예로서 언급될 수 있다.

<124> 적합한 불활성 충전물질은 이러한 목적을 위해 농약제제에 통상적으로 사용될 수 있고 증점제로서 작용하지 않

는 모든 물질이다. 카보네이트, 실리케이트 및 옥사이드와 같은 무기 입자 및 또한 우레아-포름알데히드 축합물과 같은 유기 물질이 바람직하다. 카울린, 금홍석, 실리카("고분산 규산"), 실리카 젤, 및 천연 및 합성 실리케이트, 활석이 예로서 언급될 수 있다.

<125> 개별적인 성분의 함량은 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물에서 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 즉,

<126> - 농약 활성 화합물의 농도는 일반적으로 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%이고,

<127> - 침투 촉진제의 농도는 일반적으로 5 내지 55 중량%, 바람직하게는 15 내지 40 중량%이며,

<128> - 식물성 오일의 농도는 일반적으로 15 내지 55 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%이고,

<129> - 계면활성제 또는 분산보조제의 농도는 일반적으로 2.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 5.0 내지 25 중량%이며,

<130> - 첨가제의 농도는 일반적으로 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%이다.

<131> 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물은 성분들을 각 경우에 원하는 비율로 서로 혼합함으로써 제조된다. 구성요소를 서로 혼합하는 경우 순서는 임의적이다. 편의상, 고체 성분은 미분쇄 상태로 사용될 수 있다. 그러나, 우선 구성요소를 혼합한 후 생성된 혼탁액을 거칠게 분쇄한 다음 평균 입경이 20 μm 이하이도록 미세하게 분쇄하는 것이 또한 가능하다. 고체 입자의 평균 입경이 1 내지 10 μm 인 혼탁 농축물이 바람직하다.

<132> 본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우, 온도는 각 경우에 비교적 넓은 범위내에서 변화될 수 있다. 일반적으로, 반응은 10 내지 60 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 15 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행된다.

<133> 본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우, 농약제제의 제조에 사용되는 통상의 혼합 및 분쇄 장치가 적합하다.

<134> 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물은 결정 성장이 관찰되지 않기 때문에 승온 또는 저온에서 비교적 오랜 저장후에도 안정한 제제이다. 이를 농축물을 물로 희석하여 균일한 분무액으로 전환시킬 수 있다. 이를 분무액은 통상의 방법에 따라, 즉 예를 들어 분무, 관수 또는 주입에 의해 사용될 수 있다.

<135> 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물의 적용비율은 비교적 넓은 범위내에서 변화될 수 있다. 특정 농약 활성 화합물 및 제제중의 함량에 따라 좌우된다.

<136> 본 발명에 따른 오일-기체 혼탁 농축물의 도움으로, 농약 활성 화합물이 특히 유리한 방식으로 식물 및/또는 이들의 서식지에 적용될 수 있다. 이 경우에 함유된 농약 활성 화합물은 상응하는 종래의 제제 형태로 적용하는 것보다 우수한 생물학적 활성을 나타낸다.

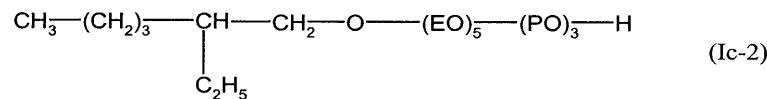
실시예

<137> 본 발명이 하기 실시예에 의해 설명된다.

제조실시예

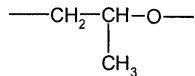
실시예 1

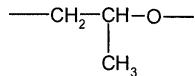
<140> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 48.4 g, 알킬아릴설포네이트, 에틸헥산을 및 알칸을 알콕실레이트의 혼합물 45.6 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레아이트 40.0 g, 실리콘 오일 0.4 g 및 부틸하이드록시톨루엔 0.8 g을 실온에서 교반하면서 하기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 88.0 g 및 해바라기유 176.8 g의 혼합물에 첨가하였다:



<141> 상기 식에서,

<143> EO는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 를 나타내고,



<144> PO는 을 나타내며,

<145> 수 5 및 3은 평균값이다.

<146> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

실시예 2

<148> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 78.2 g, 칼슘 알킬아릴설포네이트, 알킬페놀 에톡실레이트 및 나프타 용액의 혼합물 40.0 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 40.0 g, 실리콘 오일 0.4 g 및 부틸하이드록시톨루엔 0.8 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 80.0 g 및 해바라기유 160.6 g의 혼합물에 첨가하였다.

<149> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

실시예 3

<151> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 50.4 g, 알킬아릴설포네이트 및 에틸헥산올의 혼합물 27.5 g, 평균 15 개의 에틸렌 옥사이드 그룹을 가진 단일 측쇄의 알칸올 에톡실레이트 5.25 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 25.0 g, 실리콘 오일 0.25 g 및 부틸하이드록시톨루엔 0.5 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 50.0 g 및 해바라기유 91.1 g의 혼합물에 첨가하였다.

<152> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

실시예 4

<154> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 49.4 g, 알킬아릴설포네이트 및 에틸헥산올의 혼합물 23.75 g, 평균 15 개의 에틸렌 옥사이드 그룹을 가진 단일 측쇄의 알칸올 에톡실레이트 4.5 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 25.0 g, 실리콘 오일 0.25 g 및 부틸하이드록시톨루엔 0.5 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 50.0 g 및 해바라기유 96.6 g의 혼합물에 첨가하였다.

<155> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

실시예 5

<157> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 692.54 g, 알킬아릴설포네이트, 알칸올 에톡실레이트 및 나프타 용액의 혼합물 300.0 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 300.0 g, 실리콘 오일 3.0 g 및 부틸하이드록시톨루엔 6.0 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 600.0 g 및 해바라기유 1098.46 g의 혼합물에 첨가하였다.

<158> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

실시예 6

<160> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 577.1 g, 알킬아릴설포네이트, 에틸헥산올 및 알칸올 에톡실레이트의 혼합물 327.5 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 250.0 g, 실리콘 오일 2.5 g 및 부틸하이드록시톨루엔 5.0 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 500.0 g 및 해바라기유 837.9 g의 혼합물에 첨가하였다.

<161> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

<162> 실시예 7

<163> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 44.4 g, β -사이플루트린 5.6 g, 알킬아릴설포네이트, 에틸헥산올 및 알칸올 에톡실레이트의 혼합물 49.7 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 44.0 g, 실리콘 오일 0.4 g 및 부틸하이드록시톨루엔 0.8 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 101.3 g 및 해바라기유 193.8 g의 혼합물에 첨가하였다.

<164> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

<165> 실시예 8

<166> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 121.0 g, β -사이플루트린 15.2 g, 알킬아릴설포네이트, 에틸헥산올 및 알칸올 에톡실레이트의 혼합물 78.6 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 60.0 g, 실리콘 오일 0.6 g 및 부틸하이드록시톨루엔 1.2 g을 실온에서 교반하면서 상기 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 120.0 g 및 해바라기유 203.4 g의 혼합물에 첨가하였다.

<167> 첨가 종료후, 혼합물을 실온에서 추가로 10 분동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 균일한 혼탁액을 먼저 거칠게 분쇄한 다음 고체 입자의 90%가 6 μm 이하의 평균입경을 가진 혼탁액이 수득되도록 미세하게 분쇄하였다.

<168> 실시예 9

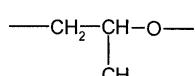
<169> 혼탁 농축물을 제조하기 위해, 티아클로프리드 138.5 g, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 올레에이트 60.0 g, 폴리스티렌-아크릴산 공중합체 12.0 g, 폴리옥시에틸렌 지방산 글리세라이드 48.0 g, 실리콘 오일 0.6 g 및 부틸하이드록시톨루엔 1.2 g을 실온에서 교반하면서 하기 일반식의 알칸올 알콕실레이트 120.0 g 및 채종유 219.7 g의 혼합물에 첨가하였다:

<170> R-O-(EO)₃-(PO)₆-H

<171> 상기 식에서,

<172> R은 12 내지 14 개의 탄소원자를 가진 알킬을 나타내고,

<173> EO는 -CH₂-CH₂-O-를 나타내며,



<174> PO는 를 나타내고,

<175> 수 3 및 6은 평균값이다.

<176> 사용실시예

<177> 실시예 I

<178> 안정성 시험

<179> 안정성을 측정하기 위해, 실시예 2에 기술된 조성물의 혼탁 농축물 100 g을 각각 -10 °C, 실온, +30 °C, +40 °C, +54 °C, 교대 온도(-15 °C에서 6 시간 이어 +30 °C에서 6 시간)에서 수주동안 저장하였다.

<180> 실험결과를 하기 표에 기록하였다.

표 Ia

<181> -10 °C에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}					99
침전물					없음
재분산성					양호
입경 ^{**) (μm)}					5.35
활성화합물의 함량(%)					19.8

<182> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<183> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

표 Ib

<184> 실온에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}			97		89
침전물			없음		없음
재분산성			양호		양호
입경 ^{**) (μm)}			5.31		5.86
활성화합물의 함량(%)			20.1		19.6

<185> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<186> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

표 Ic

<187> +30 °C에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}			94		84
침전물			없음		없음
재분산성			양호		양호
입경 ^{**) (μm)}			6.57		5.74
활성화합물의 함량(%)			20.0		19.8

<188> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<189> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

표 Id

<190> +40 °C에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}		93	92	87	82
침전물		없음	없음	없음	없음
재분산성		양호	양호	양호	양호
입경 ^{**) (μm)}		6.01	6.29	7.08	6.4
활성화합물의 함량(%)		20.2	19.3	20.1	19.7

<191> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<192> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

표 Ie

<193> +54 °C에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}	96	89	83		
침전물	없음	없음	없음		
재분산성	양호	양호	양호		
입경 ^{**) (μm)}		8.81	6.61		
활성화합물의 함량(%)	20.1	20.0	20.1		

<194> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<195> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

표 If

<196> 교대 온도에 저장

	2주후	4주후	8주후	16주후	26주후
침전물 부피(%) ^{*)}		98	99		
침전물		없음	없음		
재분산성		양호	양호		
입경 ^{**) (μm)}		5.62	6.17		
활성화합물의 함량(%)		20.0	19.8		

<197> *) 침전물 부피 = 샘플 총부피에 대한 침전물상의 부피

<198> **) 오일상내 고체 입자의 90%를 측정한 평균입경

실시예 II**침투성 시험**

<201> 본 실시예에서, 효소적으로 분리된 사과나무 일 큐티클에의 활성 화합물의 침투성을 측정하였다.

- <202> 골든 델리셔스(Golden Delicious) 품종 사과나무의 완전성숙 상태에서 잘라낸 잎을 사용하였다.
- <203> - 염료로 저부를 표지하고 천공한 잎 디스크에 pH 3 내지 4로 완충시킨 펩티나제 용액(0.2 내지 2% 세기)을 진공 침투(vacuum infiltration) 수단에 의해 충전한 다음
- <204> - 소듐 아지드를 첨가한 후
- <205> - 이 방법으로 처리한 잎 디스크를 원래의 잎 구조가 붕괴되고 비세포성 큐티클이 분리될 때까지 방치하여 큐티클을 분리하였다.
- <206> 그 후, 기공 및 모용이 없는 잎 상부의 잎 큐티클만 추가로 사용하였다. 이것을 물 및 pH 7의 완충용액을 사용하여 교대로 수회 세척하였다. 마지막으로, 수득한 세척된 큐티클을 작은 테프론 플레이트상에 올리고 평탄하게 한 다음 온화한 에어 제트를 사용하여 건조시켰다.
- <207> 다음 단계로, 막 투과 연구를 위해 수득한 큐티클 막을 스테인리스 스틸의 확산 셀(=이송 챔버)에 배치하였다. 이를 위해, 핀셋을 사용하여 큐티클을 실리콘 그리스로 코팅된 확산 셀 가장자리상에 중심적으로 배치하고 마찬가지로 그리스를 바른 링을 사용하여 밀봉하였다. 형태학상으로 큐티클의 외측이 바깥쪽, 즉 공기를 향하도록 배치하였고, 반면 원래의 내측은 확산 셀의 내부에 면하도록 했다. 확산 셀을 물 또는 물과 용매의 혼합물로 충전하였다.
- <208> 침투성 측정을 위해, 하기 언급된 조성의 분무액 9 $\mu\ell$ 를 각각 큐티클의 외측에 도포하였다.
- <209> 분무액 A
- <210> 티아클로프리드 0.2 g,
- <211> 해바라기유 0.4 g
- <212> 제제 보조제 0.4 g
- <213> 물 1 ℓ
- <214> 분무액 B
- <215> 티아클로프리드 0.2 g,
- <216> 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 0.5 g
- <217> 제제 보조제 0.3 g
- <218> 물 1 ℓ
- <219> 분무액 C
- <220> 티아클로프리드 0.2 g,
- <221> 해바라기유 0.4 g
- <222> 일반식 (Ic-2)의 2-에틸-헥실 알콕실레이트 0.2 g
- <223> 제제 보조제 0.2 g
- <224> 물 1 ℓ
- <225> 분무액 D
- <226> 티아클로프리드 0.2 g,
- <227> 제제 보조제 0.3 g
- <228> 물 1 ℓ

<229> (물로 희석하여 상업적으로 입수가능한 혼탁 농축물로부터 제조하였다).

<230> CIPAC 물을 각 경우에 분무액에 사용하였다.

<231> 분무액을 도포한 후, 물을 각각 증발시킨 다음 챔버를 각각 돌려 자동온도조절장치에 배치하였다(각 경우에 절 산칼슘 4수화물 포화수용액이 큐티클의 외측 아래에 위치하였다). 따라서, 상대습도 56% 및 설정 온도 25 °C에서 침투가 개시되었다. 규칙적인 간격으로 시린지를 사용하여 샘플을 옮기고 HPLC를 사용하여 침투된 활성 화합물의 함량을 조사하였다.

<232> 실험결과는 하기 표로부터 알 수 있다. 제시된 수는 8 회 측정한 값의 평균값이다.

표 II

<233>

	활성 화합물 침투성(%)		
	5 시간후	10 시간후	20 시간후
A	1	3	4
B	10	16	20
C	6	17	40
D			1