

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
A01N 25/28

(11) 공개번호 특2001-0043187
(43) 공개일자 2001년05월25일

(21) 출원번호	10-2000-7012110		
(22) 출원일자	2000년 10월 31일		
번역문제출일자	2000년 10월 31일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/06064	(87) 국제공개번호	WO 1999/56541
(86) 국제출원출원일자	1999년 03월 19일	(87) 국제공개일자	1999년 11월 11일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쓰		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 형가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지ки스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 그레나다 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 인도 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨 러시아 포르투칼 루마니아 수단 스웨덴 싱가포르 폴란드		

(30) 우선권주장	09/071,567 1998년 05월 01일 미국(US)
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캠퍼니 스프레이그 로버트 월터
	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자	바노벳츠, 존, 피.
	미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
	닐슨, 켄트, 이.
	미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
	리, 카이
	미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
(74) 대리인	장수길, 김영

심사청구 : 없음**(54) 농업용으로 유용한 생활성 제제를 위한 전달 매개체로서의 미소구체****요약**

탄성 미소구체의 광학적 경계내에 하나 이상의 방출가능한 농업용 활성 제제가 적재된 다수의 탄성 미소구체를 포함하는 다수의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체와, 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 제조를 위한 종합 후첨가 방법 및 반응계 내 종합 방법이 제공된다.

색인어

탄성 미소구체, 농업용 활성 제제, 유리 라디칼 중합가능한 극성 단량체, 혼탁 중합, 살충제, 폐로몬

영세서**기술분야**

본 발명은 탄성 미소구체 및 농업용 활성 제제, 특히 곤충 폐로몬의 전달 및 조절된 방출에서의 그의 용

도에 관한 것이다.

폐경기술

폐로몬은 특정 유형의 동물 종에서의 특정 거동 양식에 영향을 주는 화학적 화합물이다. 곤충 집단을 통제하는 폐로몬의 용도는 다른 곤충 방제 방법에 비해 여러가지 이점을 제공한다. 살충제와는 달리, 폐로몬은 종 특이적이다; 생태계의 두드러진 불교 또는 위협이 일어나지 않는다. 또한, 곤충 집단은 낮은 수준의 폐로몬에 반응하므로 고농도의 독소 또는 오염 위협이 완화될 수 있다. 폐로몬은 다양한 곤충 집단, 예를 들어 사과 나방(Codling Moth), 포도 베리 나방(Grape Berry Moth), 핑크 볼 벌레(Pink Boll Worm), 토마토 요충(Tomato Pinworm) 및 얼룩무늬 불벌레(Spotted Fireworm)를 효과적으로 방제할 수 있다.

농업용 활성 제제의 마이크로캡슐화는 다른 전달 방법에 비하여 여러가지 이점이 있다. 마이크로캡슐화된 물질은 취급하기에 안전하고, 필요한 활성 물질의 전체량을 감소시키며, 생물학적 활성을 유지하면서 걸러내는 잠재력을 감소시켜야 한다. 또한, 마이크로캡슐화된 물질은 활성 물질의 부위-특이적 전달을 가능하게 해준다. 부위-특이적 전달은 활성 물질의 치료 효과를 증가시키면서도 효과량은 감소시킨다.

농업용 활성 물질을 마이크로캡슐화시키는 당분야에서 이용 가능한 많은 기술이 존재한다. 용매 증발, 계면 중합, 유화 중합 또는 건조 기술이 이들의 일례이다. 이를 방법들 모두에는 한계가 있다. 용매 증발 또는 분무 건조 기술은 통상 유기 용매를 사용한다. 계면 중합은 반응성 관능성을 함유하는 활성 물질에 의해 억제될 수 있다. 예를 들어, 알콜은 전자친화성 단량체와 빠르게 반응할 수 있기 때문에 기존의 계면 방법으로 캡슐화시키는 것이 어렵다(참고문헌: Hall, D.R., Marrs, G.J. Insect Pheromones in Plant Protection, Jutsum, A.R. and Gordon, R.F.S. eds, John Wiley and Sons, 1989, p.220). 통상의 에멀전 중합 기술로는 일반적으로 비수용성 물질을 적절히 혼입하지 못한다. 용어 "통상의 에멀전 중합 기술"은 수용성 억제제를 사용하고 단량체 확산에 의존하는 불균일 중합 방법을 말한다.

여러가지 접근방법이 농업용 활성 제제를 마이크로캡슐화시키는 것으로 기술된다. 통상, 높은 유리 전이온도를 갖는 중합체가 사용된다. 예를 들어, 폴리(α -메틸 스티렌) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)는 아트라진, 메트리부진, 알라클로르 및 메톨라클로르와 같은 제초제의 방출 작용에 사용되어 왔다. 그러나, 폴리(α -메틸 스티렌) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)와 합쳐진 제초제는 일관된 고활성을 나타내지 못했다.

따라서, 방출가능하게 캡슐화된 농업용 활성 제제를 제조하기 위해 사용될 수 있는 또 다른 농업용 활성 제제의 캡슐화 기술이 여전히 요구된다.

발명의 상세한 설명

< 발명의 요약 >

간단히, 본 발명의 일면은, 탄성 미소구체의 경계내에 방출가능한 농업용 활성 제제를 포함함을 특징으로 하는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 제공한다. 방출가능한 농업용 활성 제제는 예를 들어 폐로몬, 제초제, 살충제 등을 포함할 수 있다. 이들 제제는 중합된 탄성 미소구체 또는 그들의 단량체 전구체에 가용성이거나 또는 아닐 수도 있다. 독특하게, 농업용 활성 제제는 중합 후 첨가 방법 또는 반응계 내 첨가 방법 중 어느 하나를 사용하여 미소구체내로 혼입될 수 있다.

유리하게, 미소구체가 그의 경계내에 방출가능한 농업용 활성 제제를 갖도록 하므로써 특이적 적용 특징을 제공할 수 있는 독특한 전달 장치가 제공된다. 이러한 전달 장치의 예는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체로 코팅된 물질(예를 들어, 물질의 테입, 시트 등), 이들 탄성 미소구체의 분사가능한 분산액 또는 혼탁액 등을 포함하지만 이것으로 제한되지는 않는다.

또 다른 이점은 중합체 매트릭스가 개질되어 방출 속도에 영향을 미칠 수 있기 때문에 탄성 미소구체가 방출 속도를 변경시키는 독특한 방식을 제공한다는 것이다. 또한, 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 사용은 물질에 점착할 수 있는 점착성 입자를 생성하고 농업용 활성 제제를 전달하는 기회를 제공한다. 점착성의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 캡슐화된 물질이 목적하는 기재에 점착할 수 있도록 통상적으로 캡슐화된 농업용 활성 제제를 점착성 라텍스 중합체로 제제화할 필요성을 제거한다. 이러한 점착성의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 외부 힘(바람, 비 등)에 대해 내구력을 유지하면서, 농업용 활성 제제를 어려운 위치, 예를 들어 임관으로 전달하는데 쓰일 수 있다. 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체에 싸인 농업용 활성 제제는 액형 또는 고형일 수 있다. 고형 농업용 활성 제제는 단량체 혼합물 또는 용매내에서 먼저 혼탁되나, 용매의 중합 및(또는) 증발로 인한 고형 미소구체내에 포함될 수 있다. 액형 농업용 활성 제제는 단량체 혼합물에 첨가될 수 있거나 또는 미소구체에 직접 첨가될 수 있다.

최종적으로, 본 발명의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 적용 및 취급을 쉽게 할 수 있도록 하는 분산액 또는 혼탁액으로서의 분사가능한 혼합물로 제제화될 수 있다.

본 발명의 또 다른 면에서는, 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 중합 후의 첨가 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 여기서 방출가능한 농업용 활성 제제가 탄성 미소구체의 경계내로 흡수되게 하는 조건 하에 중합된 탄성 미소구체는 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 제제 혼합물과 배합된다. 이러한 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 제조 방법은

- (a) 중합된 탄성 미소구체 전구체를 제공하는 단계,
- (b) 중합된 탄성 미소구체 전구체를 임의로는 용매에 용해되어 중합된 탄성 미소구체 전구체의 경계내로 흡수되는 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 제제 혼합물과 배합하는 단계, 및
- (c) 임의로, 용매를 제거하는 단계를 포함함을 특징으로 한다.

별법으로, 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 제조를 위한 반응계 내 첨가 방법은

(a) 하나 이상의 지용성 단량체, 지용성 개시제 및 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 방출가능한 농업용 활성 제제의 일부를 포함하는 오일 상을 하나 이상의 혼탁 안정화제 또는 계면활성제를 포함하는 수성 상 중에 형성하는 단계,

(b) 수성 상 중에서 오일 상의 중합을 개시하는 단계, 및

(c) 임의로, 나머지 방출가능한 농업용 활성 제제를 첨가하는 단계를 포함함을 특징으로 한다.

본 명세서에서, "경계"는 탄성 미소구체의 중합체 구조의 바깥쪽 경계를 의미한다.

"탄성"은 신장될 수 있고 힘의 이완시 실질적으로 그의 원래 치수로 신속하게 수축되는 무정형 또는 비결정형 물질의 특성을 의미한다.

"농업용 활성"은 경작용 토양, 작물 및(또는) 가축에서 반응을 나타내는 조성물의 특성을 의미한다.

"방출가능한"은 탄성 미소구체가 의도하는 사용 환경에 있을 때, 농업용 활성 제제의 농업용으로 효과적인 양이 미소구체의 밖으로 확산되는 것을 의미한다.

"방출가능하게 적재된"은 농업용 활성 제제 전체 또는 일부가 탄성 미소구체의 광학적 경계내에 미소구체의 밖으로 확산되기에 충분한 양으로 포함되는 것을 의미한다.

"용매"는 예를 들어 툴루엔, 헬탄, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 및 이들의 혼합물을 포함하고 물은 포함하지 않는 일반적으로 산업상 사용되는 통상의 유기 액체를 의미한다.

"부분적으로 물과 혼화성"은 물에서의 화합물의 용해도가 98 중량% 미만이지만 0.5 중량%보다는 큰, 즉 만약 물 100 g안에 화합물 1 g를 넣으면, 0.98 g이 용해되는 것을 의미하고, "물과 비혼화성"은 물에서의 화합물의 용해도가 0.5 중량% 미만인 것을 의미한다.

< 바람직한 실시양태의 설명 >

방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 농업용 활성 제제의 전달 제제로서 사용될 수 있다는 것이 드디어 발견되었다. 미소구체가 중합 전이나 후에 활성 제제와 합쳐질 때, 활성 제제의 조절된 방출을 가능하게 하는 조성물이 생성된다.

< 탄성 미소구체 >

탄성 미소구체에 관한 하기 개시는 본 명세서에 기술된 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체 및 중합된 탄성 미소구체 전구체 모두에 적용된다.

탄성 미소구체는 속이 찬 형태 또는 중공형일 수 있고 일반적으로 미소구체가 가공 및 사용동안에 입자 형태로 남아 있는 정도로 가교결합된다. 통상, 탄성 미소구체는 계면 활성제 및(또는) 혼탁 안정화제의 존재하에 하나 이상의 유리 라디칼 중합가능한 단량체의 혼탁 중합 방법에 의해 제조된다. 계면 활성제 및(또는) 혼탁 안정화제의 선택 및 그들의 특정 단량체와의 특정 조합에 의해 혼탁 안정성, 목적하는 입자 형태, 성능 특징, 예를 들어 탄성 미소구체가 점착성인지 아닌지의 여부가 결정될 수 있다. 점착성 탄성 미소구체는 붙였다 뗄 수 있는 감압 점착제 분야에 사용되어 왔으며 이들 탄성 미소구체의 제조 및(또는) 용도에 관한 다수의 참고문헌이 있다. 용어 "붙였다 뗄 수 있는"은 점착능의 실질적인 손실 없이 반복적으로 기재에 점착될 수 있고 기재로부터 제거될 수 있는 능력을 말한다.

여러가지 공중합가능한 단량체 화합물은 혼탁 중합된 미소구체의 특성을 개질시키기 위해 유리 라디칼 중합가능한 단량체, 혼탁 안정화제 및(또는) 계면활성제에 첨가될 수 있다. 질소 함유 극성 단량체는 또한 산이 없는 아크릴레이트 혼탁 중합 혼합물을 첨가되어 다수의 내부 공극을 갖는 탄성 미소구체를 형성할 수 있다. 분리가능한 양성자가 없거나 낮은 수준으로 존재하는 극성 공단량체는 특정 계면활성제 및 중합체 안정화제 배합물과 함께 사용될 때 혼탁 중합될 수 있는 조성물에 첨가되어 여러가지 표면에 대한 그의 붙였다 뗄 수 있는 품질 및 자정 품질을 유지하면서 개선된 점착성을 갖는 미소구체를 얻을 수 있다.

공중합가능 첨가제, 또는 혼입된 올리고머 및 중합체 첨가제는 또한 혼탁 중합된 미소구체에 사용되어 탄성 미소구체의 특성, 예를 들어 점착, 방출 속도 및 다른 성능 특징을 바꿀 수 있다. 친수성 올리고머 및 중합체는 혼탁 중합가능한 미소구체 조성물에 포함되어 개선된 미소구체 안정성, 및 몇몇 조성물의 경우 수 분산성을 제공할 수 있다. 비수용성 중합체 성분은 또한 상기 중합체 성분의 존재 하에 알킬(메트)아크릴레이트 및 다른 공단량체의 혼탁 중합 방법에 의해 미소구체내로 혼입될 수 있다. 이러한 혼입은 표준 유리 라디칼 혼탁 중합 방법 조건하에서 통상 일어날 수 없는, 비수용성 중합체 성분이 미소구체내로 포함되는 것을 가능하게 한다. 이러한 비수용성 중합체 혼입의 또 다른 이점은 물리적 특성, 예를 들어 미소구체의 점착 및 방출 속도를 변경시킨다는 것이다.

본 발명의 탄성 미소구체는 혼탁, 분산, 직접 유화 및 변형 유화 기술로 제조할 수 있다. 바람직하게는 탄성 미소구체는 예를 들어 미국 특허 제 3,691,140호; 동 제 4,166,152호; 동 제 4,495,318호; 동 제 4,786,696호; 동 제 4,988,467호; 동 제 5,045,569호; 동 제 5,508,313호; 및 동 제 5,571,617호 및 PCT 공보 WO96/01280호, WO97/46633호, WO97/46634호에 기술된 혼탁 중합 방법에 따라 제조되며, 이들의 개시 내용은 참고로 본 명세서에 포함된다.

탄성 미소구체는 바람직하게는 혼탁 중합 기술을 사용하여 제조한다. 이들 기술은 다른 방법론들에 비해 (1) 용매 제거, (2) 저점도 분산액, (3) 조절된 입자 크기, 및 (4) 조절된 입자 형태를 포함하는 여러가지 이점을 제공한다. 혼탁 중합은 또한 다양한 제조 방법을 가능하게 한다. 방출가능한 농업용 활성 제제는 중합 전이나 중합하는 동안에 단량체 혼합물에 첨가되거나 또는 중합된 탄성 미소구체 전구체에 첨가될 수 있다.

구체적으로는, 혼탁 중합은 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 이들 제제의 혼합물의 혼입에 있어서 계면 중합에 비해 여러가지 이점을 제공한다. 첫째, 혼탁 중합은 더 넓은 농도 범위의 활성 물질을 혼입할 수

있다. 둘째, 혼탁 중합은 더 높은 고형분에서 일어날 수 있다. 셋째, 혼탁 중합은 통상 유리 라디칼 방법이며 반응성 관능성(알콜, 아민, 알데하이드 등)을 갖는 농업용 활성 제제가 허용된다. 예를 들어, 알콜은 전자친화성 단량체와 빠르게 반응하기 때문에 기존의 계면 방법에 의해 캡슐화하기 어렵다(참고문헌: Hall, D.R., Marrs, G.J. Insect Pheromones in Plant Protection, Jutsum, A.R. and Gordon, R.F.S. eds, John Wiley and Sons, 1989, p.220). 최종적으로, 혼탁 기술은 입자 크기 및 입자 크기 분포를 더욱 잘 조절하게 한다.

바람직한 혼탁 중합 방법에서, 탄성 미소구체는 하나 이상의 혼탁 안정화제 또는 계면활성제를 갖는 수성 매질을 포함하는 수성 상 종에서 지용성 유리 라디칼 중합가능한 단량체를 포함하며, 선택적으로 유리 라디칼 중합가능한 극성의 공단량체, 및 지용성 유리 라디칼 개시제를 포함하는 오일 상을 형성함으로써 제조될 수 있다. 단량체, 공단량체, 가교제, 안정화제, 계면활성제, 반응조건 및 기타 조성 및 사용되는 별법의 방법의 유형 및 양에 따라 이들 미소구체는 중공형 (즉, 하나 이상의 내부 공극 또는 중공을 가짐) 또는 속이 찬 형태 (즉, 내부 공극 또는 중공이 없음); 점착성 또는 비점착성; 수 또는 용매 분산성; 약간 또는 고도로 가교결합될 수 있고, 일정한 범위의 직경 (약 0.5 내지 약 300 μm) 및 중합체 형태를 가진다. 바람직한 탄성 미소구체는 아크릴레이트 또는 비닐 에스테르 미소구체이며 아크릴레이트와 비닐 에스테르 미소구체의 혼합물로서 사용될 수 있다.

탄성 아크릴레이트 미소구체에 사용된 (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 비-3-글의 알킬 알콜의 일가의 불포화 (메트)아크릴레이트 에스테르이다. 이들 알콜의 알킬기는 바람직하게는 4 내지 14 (더욱 바람직하게는 4 내지 10)의 탄소원자를 함유하며 동종중합체로서 약 -20 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 유용한 단량체의 예에는 sec-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 테트라데실 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이다. 이들 중, 이소옥틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 가장 바람직하다.

탄성 비닐 에스테르 미소구체를 제공하기에 유용한 비닐 에스테르 단량체는 탄소수 (카르복실 탄소원자는 포함되지 않음) 1 내지 14, 바람직하게는 7 내지 12의 선형 또는 분지쇄 카르복실산 유래의 불포화 비닐 에스테르이며 동종중합체로서 약 -20 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 적합한 비닐 에스테르 단량체에는 비닐 프로피오네이트, 비닐 펠아르고네이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 카프레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 라우레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 바람직한 것은 비닐 카프레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 및 이들의 혼합물이다.

동종중합체로서 (메트)아크릴레이트 에스테르 또는 약 -20 °C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 다른 비닐 단량체, 예를 들면 에틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 이들의 혼합물 등을 생성된 미소구체의 유리전이 온도가 약 -0 °C 미만이 되도록 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 및 비닐 에스테르 단량체와 함께 사용할 수 있다.

본 발명에 유용한 탄성 아크릴레이트 또는 비닐 에스테르 미소구체는 또한 (메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 단량체와 공중합가능한 유리 라디칼 중합가능한 극성 공단량체를 포함할 수 있다. 유리 라디칼 중합가능한 극성 공단량체를 첨가하여 미소구체의 접착 강도, 보관 안정성, 방출 속도, 극성 표면에의 부착성 및 유리 전이 온도를 개선할 수 있다. 바람직하게는 극성 단량체는 단량체의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량부 이하의 양으로 존재한다.

(메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 단량체와의 공중합 가능성 이외에, 유리 라디칼 중합가능한 극성 공단량체는 오일 및 물 모두에 가용성이 단량체이며, 아미드, 니트릴, 히드록실 및 카르복실산 (산염 포함) 기의 극성 치환체 중 하나를 포함한다. 적합한 극성 단량체는 모노올레핀계 모노카르복실산, 모노올레핀계 디카르복실산, 그의 염, 아크릴아미드, N-치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 유용한 극성 단량체의 이들 유형의 대표적인 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 술포에틸 메타크릴레이트, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴아미드, t-부틸 아크릴아미드, 디메틸아미노 에틸 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 및 히드록시 에틸 메타크릴레이트가 포함된다. 나트륨 메타크릴레이트, 소듐 스티렌 술포네이트, 암모늄 아크릴레이트, 나트륨 아크릴레이트, 트리메틸아민 p-비닐 벤즈아이미드, N,N-디메틸-N-(베타-메톡시-에틸) 암모늄 프로피오네이트 베타인, 트리메틸아민 메타크릴아미드, 1,1-디메틸-1-)-2,3-디히드록시프로필)아민 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물과 같은 이온성 단량체가 또한 유용하다. 아크릴산, 나트륨 아크릴레이트, 암모늄 아크릴레이트, n-비닐 피롤리돈 및 이들의 임의의 혼합물이 특히 바람직하다.

본 발명에 유용한 탄성 미소구체는 또한 다관능성의 유리 라디칼 중합가능한 가교제를 함유할 수 있다. 이러한 가교제는 내부적으로 미소구체를 가교결합시킴으로써 각 미소구체의 접착 강도 및 용매 불용성을 향상시킬 수 있다. "다관능성"은 둘 이상의 유리 라디칼 중합가능한 올레핀계 불포화기를 갖는 가교제를 의미한다. 유용한 다관능성 가교제에는 디올 (예를 들면, 부탄디올), 트리올 (예를 들면, 글리세롤) 및 테트롤 (예를 들면, 펜타에리트리톨)의 (메트)아크릴산 에스테르; 중합체 다관능성 (메트)아크릴레이트 (예를 들면, 폴리(에틸렌 옥시드) 디아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 옥시드) 디메타크릴레이트); 폴리비닐 화합물 (예를 들면, 치환된 및 비치환된 디비닐벤젠); 이관능성의 우레탄 아크릴레이트; 및 이들의 혼합물이 포함된다.

가교제가 사용되면, 통상 약 0.15 당량 중량% 이하의 수준으로 사용된다. 약 0.15 당량 중량%를 초과하면, 미소구체는 그 강압 접착 특성을 잃어버리는 경향이 있어 실제 실온에서의 접촉에 비점착성이 된다. 비점착 및 점착성의 미소구체가 본 발명에 유용하다. 농업용 활성 제제의 첨가는 가소화 또는 점착화를 통해 탄성 미소구체의 특성을 바꿀 수 있다. 가교제의 수준은 바뀌고 변화되어 농업용 활성 제제의 입자 유동으로 미치는 영향을 저해할 수 있다.

소정의 화합물의 "당량 중량%"는 총 미소구체 조성물에서 유리 라디칼 중합가능한 불포화의 당량의 총수로 화합물의 당량 수를 나눈 값으로 정의된다. 당량은 당량 중량으로 그램을 나눈 값이다. 당량 중량은 단량체에서 분자량을 중합가능한 기의 수로 나눈 값으로 정의된다(단지 하나의 중합가능한 기를 갖는 단량체의 경우, 당량 중량 = 분자량).

또한, 가교결합은 사슬 전달제의 사용으로 조절될 수 있다. 유용한 사슬 전달제는 아크릴레이트 유리 라디칼 중합에 통상적으로 적합한 것이다. 본 발명의 실무상 유용한 사슬 전달제에는 사브롬화탄소, n-도데실 머캡탄, 이소옥틸티오글리콜레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 사용된다면, 사슬 전달제는 총 중합가능한 조성물을 기준으로 약 0.001 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다.

유용한 지용성 유리-라디칼 개시제는 통상 아크릴레이트 또는 비닐 에스테르 단량체의 유리 라디칼 중합에 적합한 것으로 지용성이이며, 통상 20 °C에서 1g/100g 물 미만의 물에 매우 낮은 용해도를 갖는 것이다. 이러한 유리 라디칼 개시제의 예에는 아조 화합물, 과산화수소, 과산화물, 벤조페논, 벤조인 에틸에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논과 같은 광개시제가 포함된다. 개시제는 일반적으로 총 중합가능한 조성물을 기준으로 약 0.01 내지 약 10 중량%의 범위, 바람직하게는 약 5 중량% 이하의 양으로 사용된다. 또한, 개시제의 혼합물인 하나 이상의 개시제가 사용될 수 있다.

일반적으로 유화 중합에 사용되는 것과 같은 실질적으로 수용성 중합가능한 개시제의 사용은 실질적인 양의 라텍스 형성을 초래한다. 혼탁 중합 방법 동안, 임의의 유의한 라텍스 형성은 극히 작은 입자 크기 때문에 바람직하지 못하다.

탄성 아크릴레이트 또는 비닐 에스테르 미소구체는 더 구형일 수 있지만, 비드 또는 진주 모양인 경향이 있다. 통상, 이들은 약 0.5 내지 약 300 μm (더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 100 μm)의 부피 평균 직경을 갖는다. 중공 미소구체는 하나 이상의 공극, 즉 중합된 미소구체의 벽 내에 완전한 하나 이상의 공간을 함유한다. 통상, 중공 부분의 평균 직경은 100 μm 미만이다.

중공 미소구체가 소망된다면, 이들은 예를 들어 미국특허 제4,968,562호에 기재된 "2-단계 방법" 또는 미국특허 제5,053,436호에 기재된 "1 단계 방법"에 의하여 수득될 수 있다.

속이 찬 형태의 감압 점착성 미소구체는 필요한 입자를 생성하기에 충분하며 일반적으로 임계 마이셀 농도의 양으로 이온성 또는 비이온성 유화제를 사용하는 혼탁 중합 방법 기술을 사용하여 제조될 수 있다.

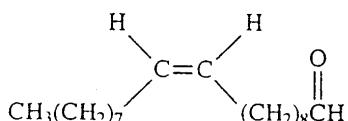
각 혼탁 중합 방법 (중공 또는 속이 찬 형태의 미소구체를 제조하는 경우)은 오일 상 (메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르의 유리 중합이 개시된 후까지 유리 라디칼 중합가능한 극성의 공단량체 또는 다른 반응성 성분의 일부 또는 모두의 첨가를 유지함으로써 개질될 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 이들 성분은 (메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 단량체의 100 % 전환이 이루어지기 전에 중합 혼합물에 첨가되어야 한다. 유사하게, 다관능성 유리 라디칼 중합가능한 가교제 (사용된다면)는 미소구체 조성물의 단량체의 중합체로의 100 % 전환이 이루어지기 전 임의의 시점에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 가교제는 개시가 일어나기 전에 첨가된다.

탄성 미소구체는 낮은 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 구성된다. 또한, 탄성 미소구체는 점착성 또는 비점착성일 수 있으며 속이 찬 형태이거나 또는 중공형일 수 있다. 미소구체는 펜던트 친수성 중합체 또는 올리고머 잔기를 포함할 수 있다. 미소구체의 크기는 0.5 μm 내지 300 μm의 범위일 수 있다.

<농업용 활성 제제>

본 발명에 사용될 수 있는 농업용 활성 제제는 물과 비혼화성 또는 부분적으로 물과 혼화성 화합물을 포함한다. 화합물은 매우 관능화되어, 알데하이드, 알콜, 에폭시 화합물, 에테르 또는 케톤과 같은 관능기를 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 농업용 활성 제제는 살충제(살곤충제), 제초제, 살진균제, 살균제, 페로몬 및 다른 살충제(살해충제), 및 방충제를 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직한 농업용 활성 제제는 방충제, 예를 들어 시트로넬라 및 곤충 페로몬을 포함한다. 특히 바람직한 화합물은 곤충 페로몬이다. 페로몬의 구조를 기술하는 하기에 사용된 표기에서, (E) 또는 (Z)형 및 이중 결합의 위치가 첫번째이고, 사슬의 탄소 원자들이 두번째이고, 말단기가 마지막이 된다. 예시적으로, 페로몬 Z-10 C19 알데하이드의 구조는 하기와 같다.

화학식 1



사실 페로몬은 혼합물 중 한 성분이 우세하거나 또는 최소한 중요한 성분인 화합물의 혼합물일 수 있다. 곤충 페로몬의 부분적으로 물과 혼화성인 중요하거나 또는 우세한 성분들의 예는 하기와 같으며, 대상 종들을 팔호안에 나타낸다: E/Z-11 C14 알데하이드(동부 가문비나무 모螽(Eastern Spruce Budworm)), Z-10 C19 알데하이드(황색 머리 가문비나무 잎벌(Yellow Headed Spruce Sawfly)), Z-11 C14 알콜(사선 줄무늬 잎말이벌레(Obllique Banded Leafroller)), Z-8 C12 알콜(오리엔탈 과일 나방(Oriental Fruit Moth)) 및 E, E-8, 10 C12 알콜(사과 나방(Codling Moth)).

페로몬인 케톤의 일례는 E- 또는 Z-7-테트라데센-2-온이며, 이것은 오리엔탈 갑충에 효과적이다. 페로몬은 아니지만 가치있는 에테르는 4-알릴아니솔이며, 이것은 소나무가 남부 소나무 갑충에 매력적이지 못하

도록 하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물은 중합 전에 농업용 활성 제제를 단량체 혼합물 또는 단량체 분산액에 첨가하여 제조한다(반응계 내 첨가 방법). 또는 농업용 활성 제제는 직접 중합 다음에 미소구체 분산액에 첨가할 수 있다.

농업용 활성 제제는 미소구체의 안정성 또는 중합을 방해하지 않으면서 효과적이기 위한 필요한 농도로 존재한다. 또한, 단일 농업용 활성 제제는 이러한 제제의 혼합물로서 사용될 수 있다. 통상 이 농도는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 비록 사용되는 농업용 활성 제제에 따라 변할 수 있고 중량%는 100 ppm 수준으로 낮을 수 있지만, 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 1 중량% 미만은 일반적으로 효과적이지 못하다. 농업용 활성 제제는 미소구체와 회합한 결과 가소제 또는 점착제로서 작용할 수 있으므로, 가교제의 수준 조절이 필요할 수 있다. 농업용 활성 제제가 단량체 분산액으로 존재하는 경우, 다시 말해 반응계 내 첨가 방법에 사용되는 경우, 농업용 활성 제제는 중합반응을 자연시키는 작용을 할 수는 있더라도 중합을 멈추는 정도까지 억제하지 않아야 한다.

다른 보조제는 중합 또는 목적하는 최종 특성, 또는 이들 모두에 영향을 미치지 않는 한 목적하는 특성에 영향을 미치는데 필요한 양만큼 조성물에 포함될 수 있다. 또한, 이러한 보조제는 혼합전 종합동안 미소구체에 첨가될 수 있다. 유용한 보조제는 염료, 안료, 총전제, UV 보호제 및 커플링제를 포함한다.

방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 코팅된 물품, 예를 들어 접착 테입 및 코팅된 시트의 제조에 유용하다. 테입은 통상 길이에 비해 폭이 좁다. 시트는 통상 실질적으로 길이와 폭이 같고 일반적으로 테입과 같은 방식으로 제조될 수 있다. 테입은 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체가 통상 양면 상의 라이너 코팅상에 방출 코팅으로 제공된 전달 테입으로서 제조될 수 있다. 테입은 또한 영구적으로 이판(backing)에 점착된 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 함유하여 제조할 수 있다. 이판에 영구적으로 점착된 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 갖는 테입은 이판에 전달 테입의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 적층시키므로써 제조할 수 있다. 테입은 또한 이판의 양면위에 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 층을 갖는 이중 코팅 테입일 수 있다. 유용한 이판 물질은 중합체 필름, 예를 들어 주조 및 배향된 폴리에스터르, 주조 및 배향된 폴리프로필렌, 폴리에틸렌으로부터 제조된 중합체 필름, 종이, 금속 박, 직포 및 부직포 및 발포체, 예를 들어 폴리울레핀 및 아크릴계 물질로부터 제조된 발포체를 포함한다. 적합한 아크릴계 발포체의 예는 미국 특허 제 4,415,615호에 개시되어 있다. 적합한 폴리울레핀 발포체는 가교결합된 폴리에틸렌 및 폴리에틸린/EVA 발포체를 포함한다.

상기 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체는 또한 분사가능한 조성물에도 유용하다. 이러한 분사가능한 조성물의 제조는 당분야에 잘 공지되어 있다(예를 들어, 미국 특허 제 3,691,140호, 동 제 4,994,322호, 동 제 5,118,750호, 동 제 5,215,818호 및 동 제 5,502,108호 참조). 분사 방법은 안전하고 빠르며 지하수를 덜 오염시키고 환경과 다른 표적으로 삼지 않은 종들에 노출이 덜 되며, 전체적으로 노동비가 덜 든다.

본 발명의 목적, 특징 및 이점은 또한 하기 실시예로 설명되나, 다른 조건 및 상세설명 뿐 아니라 이들 실시예에서 열거되는 특정 물질 및 양은 본 발명을 과도하게 제한하려는 것이 아니다. 모든 물질은 달리 언급되어 있거나 자명하지 않은 경우, 예를 들어 알드리치 케미칼스사(Aldrich Chemicals)로부터 상업적으로 입수가능하며 당업자에게 공지되어 있다. 실시예에서 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 그렇지 않으면 표시하였다. 기록된 모든 분자량은 수평균 분자량이다.

< 용어해설 >

AA	아크릴 산
AmA	암모늄 아크릴레이트
BDA	1,4-부탄디올 디아크릴레이트
IOA	이소옥틸 아크릴레이트
NaSS	소듐 스티렌 솔포네이트
PE0750	평균 분자량 750의, 아크릴레이트 말단 폴리(에틸렌 옥시드) 중합체

실시예

< 실시예 1 >

실시예 1은 농업용 활성 제제(E-11-테트라데세놀)를 점착성, 중공형 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비되고 배풀이 있는 500 ml 반응 플라스크에 탈이온수 225.0 g 및 STEPANOL AMV 계면활성제 (암모늄 라우릴 솔페이트, 물 중 25% 고체, 스텔파산(Stepan)로부터 입수가능) 3.0 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 이소옥틸 아크릴레이트 72.0 g, 아크릴산 3.0 g, E-11-테트라데세놀(베도키안 리서치 아이엔씨(Bedoukian Research Inc.)로부터 입수가능) 3.76 g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사(Elf Atochem)로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.40 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 350 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65 °C로 가열하였다. 65 °C에서 반응기에서 질소로 달기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 66 °C가 되었다. 65 °C에서 8시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 74 μm의 평균 입자 크기를 갖는 중공형의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량은 5 중량%였다.

< 실시예 2 >

실시예 2는 농업용 활성 제제(E-11-테트라데세놀)를 점착성, 작은 탄성 미소구체내로 중합 후 첨가 방법

을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 수성 상은 탈이온수 2280 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사(Henkel)로부터 입수가능) 62.17 g을 4000 mL 비이커에 넣고 혼합하여 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 1521.7 g으로 구성된 오일 상을 수성 상에 첨가하고 혼합하자 흰색의 분산액이 얻어졌다. 균질화기 (에이피브이 가울린사(APV Gaulin)로부터 입수가능한 모델 15MR)로 19,305 kPa(2800 psi)에서 혼합하여 5 μm 미만의 입자 크기를 갖는 단량체 액적을 얻었다.

흰색의 분산액 3586.4 g을 교반기, 질소 유입구 및 온도 탐침이 구비된 4000 mL의 배풀이 있는 반응기로 옮겼다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 일단 65°C가 되면, LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 6.34 g을 첨가하고 혼합물을 탈기시켰다. 45분 유도 후, 반응 온도는 80°C로 상승하였다. 분산액을 냉각시켜 반응 온도가 4시간 동안 65°C로 유지되도록 하였다. 4시간 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 5 μm의 평균 입자 크기를 갖는 구형 입자가 관찰되었다.

10 중량%의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량을 갖는 탄성 미소구체를 E-11-테트라데세놀(베도키안 리서치 아이엔시로부터 입수가능) 4.0 g에 이 미소구체 분산액 101.5 g을 첨가하고 8시간 동안 혼합하여 제조하였다. 분산액 내에서 어떠한 가시적 변화도 나타나지 않았다.

<실시예 3>

실시예 3은 농업용 활성 제제(E-11-테트라데세놀)를 비점착성, 속이 찬 형태의 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 500 mL의 배풀이 있는 반응 플라스크에 탈이온수 227.4 g 및 폴리(비닐 알콜) 중합체 안정화제(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능한 분자량 13,000-23,000의 87-89% 가수분해된 폴리(비닐 알콜)) 0.85 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 이소옥틸 아크릴레이트 72.0 g, 아크릴산 3.0 g, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 가교제 1.5 g, E-11-테트라데세놀(베도키안 리서치 아이엔시로부터 입수가능) 7.5 g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.40 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 66°C가 되었다. 65°C에서 3시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 99 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량은 10 중량%였다.

<실시예 4>

실시예 4는 농업용 활성 제제(E-11-테트라데세날 아세테이트)를 비점착성, 속이 찬 형태의 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 수성 상은 탈이온수 228.5 g, 소듐 스티렌 술포네이트 1.15 g 및 SIPONATE DS-10 계면활성제(알콜락사(Alcolac)에서 입수가능한 소듐 도데실벤젠술포네이트) 0.75 g을 1000 mL 비이커에 넣고 혼합하여 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 51.32 g, 아크릴산 7.5 g, 평균 분자량 750의 아크릴레이트 말단 폴리(에틸렌 옥시드) 중합체 15.01 g, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 가교제 0.76 g, E-11-테트라데세날 아세테이트(베도키안 리서치 아이엔시로부터 입수가능) 7.5 g 및 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.40 g으로 구성된 오일 상을 수성 상에 첨가하였다. 혼합물을 고전단 혼합기(지포드 우드사(Gifford Wood)로부터 입수가능한 모델 1L)를 사용하여 15분간 균질화하여 미세한 오일 상의 에멀젼(평균 입자 크기 약 3-5 μm)을 수득하였다.

그리고나서, 분산액을 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 500 mL의 배풀이 있는 반응 플라스크로 옮겨 분산액을 400 rpm에서 혼합하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 66°C가 되었다. 65°C에서 3시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 1 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량은 10 중량%였다.

<실시예 5>

실시예 5는 농업용 활성 제제(E-11-테트라데세날 아세테이트)를 점착성, 중공형 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 500 mL의 배풀이 있는 반응 플라스크에서 탈이온수 225.0 g 및 STEPANOL AMV 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 스텝판사로부터 입수가능) 3.0 g을 혼합하여 수성 상을 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 72.0 g, 아크릴산 3.0 g, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 가교제 0.76 g, E-11-테트라데세날 아세테이트(베도키안 리서치 아이엔시로부터 입수가능) 3.75 g 및 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.30 g으로 구성된 오일 상을 수성 상에 첨가하였다.

분산액을 400 rpm으로 혼합하고 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 66°C가 되었다. 65°C에서 16시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량은 5 중량%였다.

<실시예 6>

실시예 6는 농업용 활성 제제(시트로넬랄)를 점착성, 중공형 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 혼입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 500 mL의 배풀이 있는 반응 플라스크에 탈이온수 225.0 g 및 STEPANOL AMV 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 스텝판사로부터 입수가능) 3.01 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 이소옥틸 아크릴레이트 72.0 g, 아크릴산 3.0 g, 시트로넬랄(알드리치 케미칼스사) 3.76 g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.30 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 350 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 66°C가 되었다. 65°C에서 16시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 63 μm의 평균 입자 크기를 갖는 중공형 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능

한 농업용 활성 제제 함량은 5 중량%였다.

실시예 7-11은 운데카놀을 함유하는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 합성을 보여준다. 운데카놀은 비록 농업용 활성 제제는 아니지만 탄성 미소구체내로 훈입되고 그로부터 방출되는 유사 모델이다. 유사 모델로서 운데카놀은 실시예 1-6에 사용된 것과 같은 폐로몬 특성을 효과적으로 모사하는 것으로 밝혀졌다.

<실시예 7>

실시예 7은 운데카놀을 점착성, 속이 찬 형태의 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 훈입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 1000 mL의 배플이 있는 반응 플라스크에 탈이온수 480 g, 아크릴산 6.4 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사(Henkel)로부터 입수가능) 4.48 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 수성 상을 수산화 암모늄으로 pH가 7.0이 넘게 중화하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 313.6 g, 운데카놀(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능) 32 g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 1.41 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 79°C가 되었다. 훈합물을 65°C로 냉각시키고, 미소구체를 여과하여 수집하였다. 광학 현미경으로 20-90 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 함량은 10 중량%였다.

<실시예 8>

실시예 8은 운데카놀을 속이 찬 형태의 탄성 미소구체내로 중합 후 첨가 방법을 사용하여 훈입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 1000 mL의 배플이 있는 반응 플라스크에 탈이온수 450 g, 물 중 10% 아크릴산 용액 30 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사로부터 입수가능) 6.0 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 수성 상을 수산화 암모늄으로 pH가 7.0을 넘게 중화하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 147 g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 0.7 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 65°C로 22시간 유지 후에, 훈합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 95 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다.

이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 유사물질 함량 10 중량%를 갖는 탄성 미소구체를 이 미소구체 분산액 272.5 g에 운데카놀(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능) 6.8 g을 첨가하여 제조하였다. 분산액 내에서 어떠한 가시적 변화도 나타나지 않았다.

<비교예 1>

비교예 1은 운데카놀의 고적재량을 속이 찬 형태인 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 훈입하는 것을 설명한다. 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 1000 mL의 배플이 있는 반응 플라스크에 탈이온수 360 g, 아크릴산 4.8 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사로부터 입수가능) 3.4 g을 함유하는 수성 상을 넣었다. 수성 상을 수산화 암모늄으로 pH가 7.0이 넘게 중화하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 235.2 g, 운데카놀(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능) 48g 및 용해된 LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 1.1 g으로 구성된 오일 상을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서의 온도 상승은 탈기 후에 일어났다. 발열하는 동안 반응물이 응고되었다.

<실시예 9>

실시예 9는 운데카놀을 속이 찬 형태인 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 훈입하는 것을 설명한다. 수성 상은 탈이온수 480 g, 아크릴산 6.4 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사로부터 입수가능) 4.46 g을 훈합하여 제조하였다. 수성 상을 수산화 암모늄으로 pH가 7.0이 넘게 중화하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 313.6 g 및 운데카놀(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능) 32 g으로 구성된 오일 상을 수성 상에 첨가하였다. 균질화기 (에이피브이 가울린사(APV Gaulin)로부터 입수가능한 모델 15MR)로 19,305 kPa(2800 psi)에서 훈합하여 5 μm 미만의 입자 크기를 갖는 단량체 액적을 얻었다.

분산액 621 g을 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 1000 mL의 배플이 있는 반응 플라스크로 옮겨서 400 rpm으로 훈합하였다. LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 1.09 g을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액을 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 반응에서 약간의 온도 상승으로 70°C가 되었다. 65°C에서 4시간 유지 후, 훈합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 1-10 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 유사물 함량은 10 중량%였다.

<실시예 10>

실시예 10은 운데카놀을 점착성, 속이 찬 형태인 탄성 미소구체내로 반응계 내 첨가 방법을 사용하여 훈입하는 것을 설명한다. 수성 상은 탈이온수 480 g, 소듐 스티렌 술포네이트 3.2 g 및 STANDAPOL-A 계면활성제(암모늄 라우릴 술페이트, 물 중 25% 고체, 헨켈사로부터 입수가능) 6.4 g을 훈합하여 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 236.8 g, 아크릴산 32 g, 평균 분자량 750의 아크릴레이트 말단 폴리(에틸렌 옥시드) 중합체 48 g 및 운데카놀(알드리치 케미칼스사로부터 입수가능) 16 g으로 구성된 오일 상을 수성 상에 첨가하였다. 균질화기 (에이피브이 가울린사로부터 입수가능한 모델 15MR)로 19,305 kPa(2800 psi)에서 훈합하여 5 μm 미만의 입자 크기를 갖는 단량체 액적을 얻었다.

분산액 591 g을 교반기, 열전쌍 및 질소 유입구가 구비된 1000 ml의 배풀이 있는 반응 플라스크로 끓겨서 400 rpm으로 혼합하였다. LUCIDOL 75 개시제(엘프 아토켐사로부터 입수 가능한 75%의 활성 벤조일 퍼옥시드) 1.01 g을 반응기에 넣고 400 rpm으로 교반하였다. 분산액은 65°C로 가열하였다. 65°C에서 반응기에서 질소로 탈기하였다. 65°C에서 4시간 유지 후, 혼합물을 냉각, 여과 및 수집하였다. 광학 현미경으로 6 μm의 평균 입자 크기를 갖는 속이 찬 형태의 구형 입자가 관찰되었다. 이들 미소구체의 이론상 방출가능한 농업용 활성 제제 유사물 함량은 5 중량%였다.

표 1은 단량체 조성, 고형분 함량, 방출가능하게 적재된 농업용 활성 제제 또는 유사물, 적재 방법, 이론상 적재 수준, 입자 크기(이용가능한 경우) 및 탄성 미소구체 생성물의 점착성 존재 여부를 요약한 것이다.

< 표 1 >

실시예	단량체 조성(중량%)	고형분 (%)	활성 제제/유사물	방법	이론상 적재량	크기(μm)	점착성
1	IOA/AA(96/4)	25	E-11-테트라데세놀	반응계 내	5	74	있음
2	IOA(100)	40	E-11-테트라데세놀	첨가 후	10	5	있음
3	IOA/AA/BDA(96/4/2)	25	E-11-테트라데세놀	반응계 내	10	99	없음
4	IOA/PE0750/AA/BDA/NaSS(68.5/20/10/1.5/1)	25	E-11-테트라데카닐 아세테이트	반응계 내	10	1	없음
5	IOA/AA(96/4)	25	E-11-테트라데카닐 아세테이트	반응계 내	5	--	있음
6	IOA/AA(96/4)	25	시트로넬라	반응계 내	5	63	있음
7	IOA/AmA(98/2)	40	운데카놀	반응계 내	10	20~90	있음
8	IOA/AmA(98/2)	25	운데카놀	반응계 내	10	95	있음
9	IOA/AmA(98/2)	40	운데카놀	반응계 내	10	1~10	있음
10	IOA/AA/PEO750/NaSS(74/10/15/1)	40	운데카놀	반응계 내	5	6	있음

< 방출 속도 측정 >

농업용 활성 제제의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체로부터의 방출 속도는 미소구체를 이판상에 코팅시키고 여러 시간 간격으로 미소구체 밖으로 활성 제제를 추출하여 측정하였다. 시료는 코팅 정도를 조절하기 위해 1% UCAR Polypohobe 104 (유니온 카바이드사(Union Carbide)로부터 입수 가능한 알칼리 팽윤성 조합 증점제)를 미소구체 혼탁액에 첨가하여 제조하였다. 이들 증점된 혼탁액은 그리고나서 화학적으로 준비된 폴리에스테르상에 50 μm 간극으로 나이프-코팅하고 65°C에서 5분동안 오븐 건조하였다. 건조된 코팅 시료의 10 cm x 15 cm 부분을 기지의 양의 헵탄에 넣어 농업용 활성 제제를 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체로부터 추출하였다. 그리고나서 헵탄 용액을 추출된 농업용 활성 제제의 양을 측정하기 위해 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 농업용 활성 제제가 미소구체로부터 방출됨에 따라, 주어진 시료에 대한 헵탄에 의해 추출된 농업용 활성 제제의 농도는 감소하였다. 시료에서의 변화는 시간 0에서 취한 시료와 비교하여 기록하였으며, 이것은 미소구체에 남아있는 활성 제제의 상대적인 양을 반영한다.

< 표 2 >

실시예	시간=0	시간=1시간	시간=6시간	시간=24시간
5	1	0.98	0.94	측정 안함
8	1	0.91	0.67	0.30
7	1	1.00	0.97	0.82
10	1	0.96	0.93	0.89

본 발명은 하기의 실시예로 더욱 예시되지만, 이것은 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 실시예에서, 모든 부, 비율 및 백분률은 중량 기준이며, 그렇지 않으면 명시하였다. 이어지는 시험 방법은 실시예에서 생성된 저 점착성 이판크기 조성물을 평가하여 특징짓기 위해 사용하였다. 모든 물질들은 예를 들어 알드리치 케미칼스사로부터 상업적으로 입수 가능하며, 그렇지 않으면 명시하거나 기술하였다.

(57) 칭구의 범위

청구항 1

탄성 미소구체의 광학적 경계내에 하나 이상의 방출가능한 농업용 활성 제제가 적재된 다수의 탄성 미소구체를 포함하는 다수의 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 2

제1항에 있어서, 농업용 활성 제제가 살충제(살곤충제), 제초제, 살진균제, 살균제, 페로몬 또는 다른 살충제(살해충제), 방충제 또는 이들의 혼합물인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 3

제2항에 있어서, 농업용 활성 제제 또는 제제의 혼합물이 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체의 1 중량% 이상의 양으로 탄성 미소구체내에 적재된 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 4

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 점착성 탄성 미소구체인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 5

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 중공형 탄성 미소구체인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 6

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 0.5 내지 300 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 탄성 아크릴레이트 미소구체, 탄성 비닐 에스테르 미소구체 또는 이들의 혼합물인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 8

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 하나 이상의 (메트)아크릴산 단량체와 공중합된 하나 이상의 유리 라디칼 중합가능한 극성 단량체의 혼탁 중합 생성물인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 9

제1항에 있어서, 탄성 미소구체가 하나 이상의 비닐 에스테르 단량체와 공중합된 하나 이상의 유리 라디칼 중합가능한 극성 단량체의 혼탁 중합 생성물인 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체.

청구항 10

(a) 종합된 탄성 미소구체를 제조하는 단계, (b) 종합된 탄성 미소구체를 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 제제의 혼합물과 배합하여, 여기서 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 제제의 혼합물은 임의로는 용매에 용해되어 종합된 탄성 미소구체의 경계내에 흡수되는 단계, 및 (c) 임의로는 용매를 제거하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 제조하기 위한 종합 후 첨가 방법.

청구항 11

(a) 하나 이상의 지용성 단량체, 지용성 개시제 및 방출가능한 농업용 활성 제제 또는 방출가능한 농업용 활성 제제의 일부를 포함함을 특징으로 하는 오일 상을 하나 이상의 혼탁 안정화제 또는 계면활성제를 포함함을 특징으로 하는 수성 상 중에 형성하는 단계,

(b) 수성 상 중에서 오일 상의 종합을 개시하는 단계, 및

(c) 임의로는 나머지 방출가능한 농업용 활성 제제를 첨가하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방출가능하게 적재된 탄성 미소구체를 제조하기 위한 반응계 내 첨가 방법.