



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월10일
(11) 등록번호 10-1619138
(24) 등록일자 2016년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 25/04 (2006.01) A01N 25/30 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01) A61K 9/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7028667
(22) 출원일자(국제) 2009년05월19일
심사청구일자 2014년05월07일
(85) 번역문제출일자 2010년12월20일
(65) 공개번호 10-2011-0021909
(43) 공개일자 2011년03월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/003546
(87) 국제공개번호 WO 2009/141109
국제공개일자 2009년11월26일
(30) 우선권주장
08156623.4 2008년05월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070118111 A*
W02006094792 A1
W02006094978 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트
라쎈 10
(72) 발명자
키즐스트라 조안
독일 51519 오펜탈 켈렌베그 10
로젠펠트 프랑크
독일 40764 랑겐펠트 줌 스타디온 70
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 표면에 대한 장기 활성이 개선된 살충 제제

(57) 요약

본 발명은 해충 구제용 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이들로부터 제조된 살충성 현탁액 농축물과 스프레이 용액, 이들의 제조방법 및 다양한 표면에 대한 유해 동물(절지동물)의 지속적 구제를 위한 상기한 제제들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 임의의 폴리머 분산액의 농약 중에서의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이들을 표면에 적용하였을 때 상기 조성물의 장기 활성을 연장하는 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 동물의 기생충, 특히 체외 기생충을 구제하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

네프비호 구엔테르

독일 51381 레버쿠젠 쇼펜베그 5

구츠만 볼케르

독일 40764 랑겐펠트 브루넨슈트라쎄 54

소넥 라이너

독일 51375 레버쿠젠 오토바일레슈트라쎄 12

로스 더글라스

미국 캔사스주 66223 오버랜드 파크 웨스트 147 테
라스 5606

(30) 우선권주장

08158297.5 2008년06월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/172,265 2009년04월24일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

- 살충제,
- 비이온성 및/또는 이온성 분산제,
- 수성 폴리머 분산액을 포함하는 현탁액 농축물에 있어서,

폴리머 분산액이, 그래프트를 위한 주사슬인 친수콜로이드의 존재 하에서 모노머 혼합물의 중합반응에 의해 수득되고, 상기 모노머 혼합물이 스티렌, 치환된 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르 및 (메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁액 농축물.

청구항 2

제1항에 있어서, 모노머 혼합물이 스티렌, 치환된 스티렌 및 아크릴 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁액 농축물.

청구항 3

제2항에 있어서, 아크릴 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 현탁액 농축물.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리머 분산액이, 친수콜로이드로서 전분의 존재 하에서 에틸렌형으로 불포화된 모노머의 래디칼로 개시되는 에멀전 공중합반응 반응에 의해 제조되고, 에틸렌형으로 불포화된 모노머는

- (a) 30 내지 60 중량%의 하나 이상의 스티렌 또는 치환된 스티렌,
- (b) 60 내지 30 중량%의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬 (메트)아크릴레이트,

(c) 0 내지 10 중량%의 다른 에틸렌형으로 불포화된 공중합가능한 모노머이고,

전분 (d)는 M_n = 500 내지 10000의 몰 분자량을 가지는 10 내지 40 중량%의 분해된 전분이고, (a) + (b) + (c) + (d)의 전체 중량은 100 %이며,

래디칼로 개시되는 에멀전 중합반응의 자유 래디칼 개시제가 그래프트 활성인, 수용성 산화환원 시스템인 것을 특징으로 하는 현탁액 농축물.

청구항 5

제1항에 있어서, 0.025 중량%의 농도를 가지는 탈염수 중의 폴리머 분산액이 파장 535 nm, 광투과 길이 1 cm에서 흡광도가 2.0 미만인 것을 특징으로 하는 현탁액 농축물.

청구항 6

제1항에 있어서, 건조 후 폴리머 분산액이 0 °C 이상의 유리전이온도를 가지는 현탁액 농축물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 현탁액 농축물을 사용하여 해충을 구제하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 고체 함량을 기준으로 폴리머 1.0 mg/m² 내지 2000 mg/m²의 침착율로 표면을 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 현탁액 농축물을 사용하는 것을 포함하는, 동물의 체외 기생충을 구제하는 약제를 제조하기 위한 방법.

청구항 10

농약의 효능을 확장하는 방법에 있어서,

폴리머 분산액을 사용 전에 상기 농약을 포함하는 조성물에 첨가하고, 폴리머 분산액은 탈염수 중에서 0.025 중량%의 농도일 때, 535 nm의 파장과 광투과 길이 1 cm에서 흡광도가 2.0 미만이고,

폴리머 분산액이, 그래프트를 위한 주사슬인 친수콜로이드의 존재 하에서 모노머 혼합물의 중합반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해충 구제용 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이들로부터 제조된 살충성 현탁액 농축물과 스프레이 용액, 이들의 제조방법 및 다양한 표면에 대한 유해 동물(절지동물)의 지속적 구제를 위한 상기한 제제들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 임의의 폴리머 분산액의 농약 중에서의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이들을 표면에 적용하였을 때 상기 조성물의 장기 활성을 연장하는 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 동물의 기생충, 특히 체외 기생충(ectoparasites)을 구제하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 건물과 집 안팎에서 절지동물을 구제하는 것은 다양한 이유로 필요하다. 예를 들면, 말라리아와 같이 곤충 또는 거미류 등의 절지동물에 의해 사람과 동물에 질병이 전달되는 나라에서는 효과적이고 장기적인 방법으로 주민을 보호하는 것이 필요하다. 또한, 위생과 구조 공학의 이유로, 유해 동물이 건물 안으로 침입하여 건물 내에서 확산되어 서식하는 것과 나무와 다른 물질에 번식하는 것을 방지하여야 한다. 이러한 이유로 그동안 수많은 구제 물질과 방법들이 이미 개발되어 왔다. 가장 자주 쓰이는 구제 방법은 수성 스프레이 또는 미립화 용액에 살충 활성 물질을 적용하는 것이다. 사용된 활성 물질과는 별도로, 스프레이 코팅의 활성 또한 스프레이된 표면의 물리화학적 특성에 상당히 의존하게 된다. 스프레이 코팅제의 활성 지속성은 특히 다공성에 대해 부정적인 영향을 받아 상당히 감소하며, 구체적으로는 콘크리트, 렌더(render), 석재/벽돌, 목재(처리 및 미처리), 세라믹, 지푸라기 또는 역새, 백악질, 석회질, 석고질, 시멘트를 함유하는 토양 표면 등의 알칼리성 다공성 표면에 대해 부정적인 영향을 받아 감소된다. 예를 들면, 건물 내 말라리아 모기 구제에 있어서, 이는 6개월 이하의 단축된 수명 효과를 가져온다.

[0003] 집 외부에서 해충 구제 시에는 집 벽, 토양, 식물 및 잔디 영역이 처리된다. 이때, 표면 특성(다공성, pH)뿐만 아니라 추가적으로 온도, UV 및 강우 등의 효과가 사용된 활성 물질의 급속하게 저하시킨다.

[0004] 이러한 조건 하에서 제품의 효능을 개선하기 위한 지속적인 요구가 있어왔다. 더 오랫동안 보호되면 활성 물질

을 자주 적용할 필요가 없으므로 사용자, 거주자, 가축 및 환경의 노출을 최소로 감소시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러므로, 본 발명의 목적은 신규하고 개선된 살충 조성물을 제공하는 것으로, 이 조성물을 표면에 적용하였을 때 곤충으로부터의 장기간의 보호를 제공한다. 상기 조성물은 다공성 및/또는 알칼리 표면에 특히 적합하고 온도의 고저 변화, UV 조사 및 강우 등의 환경 요인에 내성을 가지도록 제공된다. 다른 양태에 따르면, 상기 목적은 또한 동물의 기생충 구제를 위한 개선된 조제물을 포함한다.

[0006] 이러한 목적은 본 발명에 따른 조성물에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 조성물의 실시예는 수성 현탁액 농축물, 또는 그로부터 제조된 스프레이 혼합물이며, 일반적으로 일련의 유리한 특성들을 가진다. 그러므로 본 발명에 따른 조성물은 용매를 포함하지 않는다. 또한 이 조성물들은 취급과 생산이 용이하다. 사용 농도로 희석하는 것에 따라, 이 조성물들은 물과 스프레이 혼합물 중에 쉽게 재분산되며, 스프레이 혼합물 중에서 매우 미량의 침전이 일어날 뿐이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 스프레이 혼합물은 물로 농축물을 희석하거나 또는 스프레이 전에 바로 이미 존재하는 다양한 용액을 혼합(탱크-혼합 방법)하여 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 즉시 사용가능한(RTU) 제제일 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 따른 조성물은
- [0008] - 하나 이상의 살충제,
- [0009] - 비이온성 및/또는 이온성 분산제,
- [0010] - 수성 폴리머 분산액을 포함하고,
- [0011] 여기에서 폴리머 분산액이 주사슬인 친수컬로이드 존재 하에 중합반응하여 제조된다.
- [0012] 본 발명은 또한,
- [0013] - 하나 이상의 살충제,
- [0014] - 비이온성 및/또는 이온성 분산제,
- [0015] - 수성 폴리머 분산액을 포함하는 조성물인 것이고,
- [0016] 여기에서 수성 폴리머 분산액은 양이온성 폴리머 분산액이고, 이 분산액은 구조 성분으로 하나 이상의 (메트)아크릴 에스테르 및/또는 3차 아미노 그룹을 포함하는 (메트)아크릴아미드를 가지는 유화제를 포함한다.
- [0017] 놀라운게도, 본 발명에 따른 조성물을 표면에 적용한 후에 종래 기술과 비교하여 개선된 장기간의 생물학적 활성을 나타내는 것을 발견하였다. 이 조성물은 특히 다공성의 처리에 적용되며, 구체적으로 콘크리트, 렌더(render), 석재/벽돌, 목재(처리 및 미처리), 세라믹, 지푸라기 또는 역새, 백악질, 석회질, 석고질, 시멘트를 함유하는 도양 표면 등의 알칼리성 다공성 표면에 적용된다. 이때, 비다공성 표면에 적용하면, 활성은 전반적으로 영향받지 않는다. 다공성 표면에 적합한 폴리머를 함유하는 제제는 비다공성 표면에 적용하였을 때 일반적으로 활성 물질의 원위치 포집을 일으켜 생물학적 활성을 현저하게 감소시키므로, 이러한 사실은 놀라운 일이다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 수성 현탁액 농축물을 사용하여 얻어진 스프레이 코팅의 지속력은 온도의 고저 변화, 강우 및 UV 조사의 영향 하에서도 종래에 알려진 코팅 보다는 현저하게 우수한 것을 발견하였다.
- [0019] 본 발명에 따른 조성물은 또한 사용 상의 이점을 제공하는 것을 발견하였다. 따라서 이들은 스프레이 장치에서 노즐 막힘을 종래 기술에 따른 제제들 보다 훨씬 덜 유발한다. 물에서의 용해도 때문에 본 발명에 따른 조성물을 적용하는데 사용되는 장치는, 제품 잔류물이 건조된 상태로 남아있어도 아주 손쉽게 세척될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는, 피레트로이드, 피라줄, 네오니코티노이드, 디아미드(안트라닐아미드, 벤젠디카복사아미드), 카바메이트, METI(미토콘드리아 에너지 전이 억제제 (호흡사슬 복합체 I - III), 식물성 살충제 및 무기 살충제 중에서 선택된 하나 이상의 살충제를 포함한다.
- [0021] 본 발명에 따른 조성물은 특히 바람직하게는, 베타-시플루트린, 시플루트린, 시퍼메트린, 알파-시퍼메트린, 텔

타메트린, 비펜트린, 플루메트린, 퍼메트린, 람다-시할로트린, 감마-시할로트린, 메토플루트린, 에토펜프록스, 트랜스플루트린, 피레트럼, 인독사카브, 카바릴, 피프로닐, 메타플루미존, 아자디라크틴, 플루벤디아미드, 클로란트라닐리프롤, 봉산, 보락스, 이미다클로프리드, 클로티아니딘, 디노테퓨란 및 아세타미프리드, 펜피록시메이트 및 톨펜피라드, 스피노사드로부터 선택된 하나 이상의 살충제를 포함한다.

[0022] 상기한 살충제 이외에도, 본 발명에 따른 조성물은 살충 활성 물질을 추가로 포함할 수 있으며, 예를 들면 알라니카브, 알디카브, 알독시카브, 알릭시카브, 아미노카브, 벤디오카브, 벤푸라카브, 부펜카브, 부타카브, 부토카복심, 부톡시카복심, 카보퓨란, 카보셀판, 클로에토카브, 디메틸란, 에티오펜카브, 페노부카브, 페노티오펜카브, 포르메타네이트, 퓨라티오펜카브, 이소프로카브, 메탐-소듐, 메티오펜카브, 메토밀, 메톨카브, 옥사밀, 피리미카브, 프로메카브, 프로폭서, 티오디카브, 티오파녹스, 트리메타카브, XMC, 자일릴카브, 트리아자메이트, 아세페이트, 아자메티포스, 아진포스(-메틸, -에틸), 브로모포스-에틸, 브롬펜빈포스(-메틸), 부타티오펜카브, 카두사포스, 카보페노티온, 클로레톡시포스, 클로르펜빈포스, 클로르메포스, 클로르피리포스(-메틸/-에틸), 큐마포스, 시아노펜포스, 시아노포스, 클로르펜빈포스, 데메톤-S-메틸, 데메톤-S-메틸설펜, 디알릴포스, 디아지논, 디클로펜티온, 디클로르보스/DDVP, 디크로토펜카브, 디메토에이트, 디메틸빈포스, 디옥사벤조포스, 디설펜포스, EPN, 에티온, 에토프로포스, 에트럼포스, 캄푸르, 페나미포스, 페니트로티온, 펜설펜포티온, 펜티온, 플루피라조포스, 포노포스, 포모티온, 포스메틸란, 포스티아제이트, 헵테노포스, 요도펜포스, 이프로벤포스, 이사조포스, 이소펜포스, 이소프로필, 오-살리실레이트, 이속사티온, 말라티온, 메카밤, 메타크리포스, 메타미도포스, 메티다티온, 메빈포스, 모노크로토펜카브, 날레드, 오메토에이트, 옥시디메톤-메틸, 파라티온 (-메틸/ -에틸), 펜토에이트, 포레이트, 포살론, 포스메트, 포스파미돈, 포스포카브, 폭심, 피리미포스(-메틸/ -에틸), 프로페노포스, 프로파포스, 프로페탐포스, 프로티오펜카브, 프로토에이트, 피라클로포스, 피라다펜티온, 피리다티온, 콰이날포스, 세뷰포스, 설펜포스, 설펜프로포스, 테뷰피리포스, 테메포스, 터뷰포스, 테트라클로르빈포스, 티오메톤, 트리아조포스, 트리클로폰, 바미도티온, DDT, 니텐피람, 니티아진, 티아클로프리드, 티아맥톡삼, 니코틴, 벤설펜, 카탐, 스피노사드, 캄페클로, 클로단, 엔도설펜, 감마-HCH, HCH, 헵타클로르, 린단, 메톡시클로, 아세토프롤, 에티프롤, 피라플루프롤, 피리프롤, 바닐리프롤, 아버멕틴, 에마멕틴, 에마멕틴-벤조에이트, 이버멕틴, 밀베마이신, 디오펜란, 에토펜노란, 페녹시카브, 히드로프렌, 키노프렌, 메토프렌, 피리프록시펜, 트리프렌, 크로마페노자이드, 할로페노자이드, 메톡시페노자이드, 테뷰페노자이드, 비스트리플루론, 클로플루아주론, 디플루벤주론, 플루아주론, 플루시클로주론, 플루페노주론, 헥사플루무론, 루페누론, 노발루론, 노비플루무론, 펜플루론, 테플루벤주론, 트리플루무론, 뷰프로페진, 시로마진, 디아펜티우론, 아조시클로틴, 시헥사틴, 펜부타틴-옥시드, 클로르페나피르, 비나파시틸, 디노부론, 디노갑, DNOC, 페나자퀸, 펜피록시메이트, 피리미디펜, 피리다벤, 테부펜피라드, 톨펜피라드, 히드라메틸논, 디코폴, 로테논, 아세퀴노실, 플루아크리피림, 바실러스 튜링겐시스균, 스피로디클로펜, 스피로메시펜, 스피로테트라메트, 3-(2,5-디메틸페닐)-8-메톡시-2-옥소-1-아자스피로[4.5]데크-3-엔-4-일 에틸 카보네이트(카르보산, 3-(2,5-디메틸페닐)-8-메톡시-2-옥소-1-아자스피로[4.5]데크-3-엔-4-일 에틸 에스테르, CAS reg. no.: 382608-10-8), 플로니카미드, 아미트라즈, 프로파기트, 티오시클람 히드로젠 옥살레이트, 티오설펜-소듐, 아자디라크틴, 바실러스 종, 뷰버리아 종, 코들레몬, 메타리쥬 종, 콰에실로미세스 종, 튜링겐진, 버티실류 종, 알루미늄 포스피드, 메틸브로마이드, 설펜플루오리드, 크리올리드, 플로니카미드, 피메트로진, 클로펜테진, 에톡사졸, 헥시티아즈옥소, 아미도플루메트, 벤클로티아즈, 벤족시메이트, 비페나제이트, 브로모프로필레이트, 뷰프로페진, 키노메티오나트, 클로르디메폼, 클로로벤질레이트, 클로로피크린, 클로티아조벤, 시클로프렌, 시플루메토펜, 디시클라닐, 페녹사크림, 펜트리파닐, 플루벤지민, 플루페네림, 플루텐진, 고시플루어, 히드라메틸논, 자포닐루어, 메톡사디아존, 석유, 피프로닐 부톡시드, 포타슘 올리에이트, 피리다닐, 설펜플루라미드, 테트라디폰, 테트라셀, 트리아라텐 및 버부틴 등이 있다.

[0023] 하나 이상의 살충활성 물질로 베타-시플루트린과 이미다클로프리드를 포함하는 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

[0024] 본 발명에 따른 조성물은 수성 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성 폴리머 분산액을 포함한다.

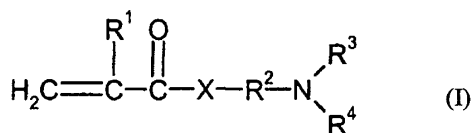
[0025] 적합한 폴리머 분산액은 바람직하게는, 탈염수 중에서 고체 함량을 기준으로 하여 0.025 중량%의 농도일 때 535 nm에서 1 cm 셀로 측정된 흡광도가 2.0 미만, 바람직하게는 1.0 미만, 특히 바람직하게는 0.1 미만인 미립화된 폴리머 분산액이다.

[0026] 바람직한 폴리머 분산액은, 건조한 후 유리전이온도가 0 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 25 °C 내지 90 °C, 특히 바람직하게는 40 °C 내지 80 °C이다.

[0027] 상기 폴리머의 유리전이온도는 다음과 같이 측정되었다: DSC 팬에서 건조한 상태(실온 및 0% 상대 습도에서 24

시간 동안 건조)로 남겨진 폴리머 분산액을 냉각기가 내장된 Perkin-Elmer DSC-7 시차주사열량계를 사용해서 가열/냉각 사이클(-100 °C에서 +150 °C, 가열 속도 20 K/분, 냉각 속도 320 K/분, 가스 유속 30 ml/분의 질소 플러싱)을 3회 반복하여 측정하였다. 유리전이온도를 유리전이가 절반일 때 평가하였다.

- [0028] 최소 필름형성온도(MFT)를 DIN ISO 2115에서 특정된 바와 같이 Thermostair[®] 온도 그래디언트 시험장치(Coesfeld Messtechnik GmbH)를 사용하여 측정하였다.
- [0029] 상기 폴리머 분산액의 전해질에 대한 안정성을 측정하기 위해서, 물과 CaCl₂ 분산액(50 mM)에 희석한 후 상기한 바와 같이 흡광도 측정을 동시에 수행하였다. 희석액을 준비한 24 시간 후에 측정하였다. 2개 흡광도 값(물 대 CaCl₂ 용액)의 상대적 차이는 전해질에 대한 안정성 수치가 된다. 전해질에 대하여 양호한 안정성을 가지는 폴리머 분산액은 20 % 미만, 바람직하게는 5 % 미만, 특히 바람직하게는 3 % 미만의 상대적 흡광도 차이를 가진다.
- [0030] 바람직한 폴리머 분산액은 스티렌, 치환된 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴 에스테르 및 (메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 모노머 혼합물의 중합반응에 의해 얻어질 수 있다.
- [0031] 사용가능한 아크릴 에스테르의 예로는, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트 등이 있다. 부틸 아크릴레이트의 이성질체 혼합물이 바람직하다.
- [0032] 특히 바람직하기로는, 임의로 치환된 스티렌과 C₁-C₄-알킬 (메트)아크릴 에스테르를 함유하는 모노머 혼합물의 중합반응에 의해 얻어질 수 있는 폴리머 분산액이다.
- [0033] 바람직하게 사용될 수 있는 치환된 스티렌은 α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 이들의 혼합물이다.
- [0034] 양이온성 수성 폴리머 분산액은 바람직하게는
- [0035] a) 20 내지 60 중량%의 하나 이상의 임의로 치환된 스티렌,
- [0036] b) 40 내지 80 중량%의 하나 이상의 C₁-C₁₈-(메트)아크릴 에스테르, 및
- [0037] c) 0 내지 20중량%의 에틸렌 형태로 불포화된, a)와 b) 이외의 비이온성 모노머 하나 이상을 포함하고, 여기에서 a) + b) + c)의 총량이 100 중량%인 모노머 혼합물을,
- [0038] d) 하나 이상의 (메트)아크릴 에스테르 및/또는 3차 아미노 그룹을 포함하는 (메트)아크릴아미드 15 내지 35 중량%,
- [0039] e) 하나 이상의 임의로 치환된 스티렌 65 내지 85 중량%, 및
- [0040] f) d)와 e) 이외의, 에틸렌형으로 불포화된 비이온성 또는 양이온성 모노머 0 내지 20 중량%를 포함하고, 여기에서 d) + e) + f)의 총량이 100중량%인 모노머 혼합물의 용액 중합반응으로 얻어질 수 있는 수성 폴리머 분산액의 존재 하에서
- [0041] 포화된 C₁-C₆-카르복실산 중에서 중합반응시켜서 얻어질 수 있다.
- [0042] 상기 양이온성 폴리머 분산액은 유화제로 작용하는 수성 폴리머 분산액의 존재 하에서 모노머 혼합물 a) 내지 c)의 에멀전 중합반응으로 제조된다. 다음으로, 상기 유화제는 포화된 C₁-C₆ 카르복실산 내에서 모노머 혼합물 d) 내지 f)의 용액 중합반응에 의해 제조되어, 적절하다면 중간체 분리 및/또는 생성물 수득(work-up) 후에 물로 처리된다.
- [0043] 상기 유화제를 제조하기 위해서는 그룹 d)의 모노머로서 다음 화학식 (I)의 (메트)아크릴 에스테르 또는 (메트)아크릴아미드를 적용하는 것이 바람직하다.



[0044]

[0045]

상기 식에서

[0046]

R^1 은 H 또는 메틸이고,

[0047]

R^2 는 선형 C_1 - C_4 -알킬렌 래디칼이고,

[0048]

R^3 및 R^4 는 같거나 다르고 C_1 - C_4 -알킬이며

[0049]

X는 O 또는 NH이다.

[0050]

특히 적용되는 그룹 d)의 모노머는 R^3 및 R^4 가 동일하며 메틸 또는 에틸인 상기 화학식 (I)에 해당하는 화합물이다. 특히 바람직하게 바람직한 그룹 d)의 모노머는 X가 NH이고 R^3 및 R^4 가 동일하며 메틸 또는 에틸인 상기 화학식 (I)의 화합물이다. 매우 특별하게 바람직하게 적용되는 그룹 d)의 모노머는 R^1 이 H 또는 메틸이고, R^2 는 n-프로필이며, R^3 및 R^4 가 동일하며 메틸이고 X가 NH인 상기 화학식 (I)의 화합물이다.

[0051]

유화제를 제조하기 위해서는 임의로 치환될 수 있는 하나 이상의 스티렌을 그룹 e)의 모노머로 사용할 수 있다. 상기한 종류의 치환된 스티렌 중에서 α-메틸스티렌 또는 비닐톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 치환되지 않은 스티렌이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

[0052]

유화제를 제조하기 위해서 사용되는 그룹 f)의 모노머는 비이온성 또는 양이온성의, 그룹 d) 및 e)와는 상이한 에틸렌형으로 불포화된 모노머이다. 바람직하게는, 니트릴, 예를 들면 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴; 아마이드, 예를 들면 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드 또는 N-메틸올아크릴아마이드; 비닐 화합물, 예를 들면 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트; 탄소원자수가 1 내지 18인 알코올의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-, iso- 및 tert-부틸 아크릴레이트, n-, iso- 및 tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트 또는, 하나 이상의 에틸렌 옥사이드 단위와의 반응으로 제조되는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 예를 들면 히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트를 적용할 수 있다. 그룹 f)의 양이온성 모노모로서, 비닐피리딘 또는 화학식 (I)로부터 유도된 4차 암모늄염이 특히 바람직하며, 상기 암모늄염은, 예를 들면 화학식 (I)의 화합물과 통상의 쿼터니제이션 반응제, 예를 들면 메틸 클로라이드, 벤질 클로라이드, 디메틸 설페이트 또는, 2-(아크릴로일옥시)에틸트리메틸암모늄 클로라이드, 2-(메타크릴로일옥시)에틸트리메틸암모늄 클로라이드, 3-(아크릴아미도)프로필트리메틸암모늄 클로라이드 또는 3-(메틸아크릴아미도)프로필트리메틸암모늄 클로라이드 등의 에피클로로히드린을 반응시켜서 얻을 수 있다.

[0053]

그룹 d) 내지 f)에서 언급된 모노머의 중량부는 유화제 제조를 위해 적용된 모노머의 총 중량을 지칭하며, 그룹 d) + e) + f)의 합은 100 중량%이다. 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 그룹 d), 70 내지 80 중량%의 그룹 e) 및 0 내지 10 중량%의 그룹 f)를 사용한다.

[0054]

유화제를 제조하기 위해 수행되는 용액 중합반응은 포화된 C_1 - C_6 -카르복실산을 용매로 하여 자유 래디칼 중합반응으로 수행된다. 본 발명에 있어서는 포화된 C_1 - C_6 -모노카르복실산뿐만 아니라 포화된 C_1 - C_6 -디카르복실산을 사용할 수 있으며; 바람직하게는 포화된 C_1 - C_6 -모노카르복실산을 사용한다. 상기 포화된 C_1 - C_6 -카르복실산은 임의로 히드록실 그룹과 같은 치환체가 추가로 이들에 결합할 수 있다. 상기 용액 중합반응은, 바람직하게는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레산, 이소발레산, 카프로산, 히드록시프로피온산 또는 히드록시부티르산에서 수행된다. 다양한 포화 C_1 - C_6 -카르복실산의 혼합물도 사용될 수 있다. 상기 용액 중합반응은 포름산, 아세트산, 프로피온산 또는 히드록시프로피온산 중에서 수행되는 것이 바람직하며, 아세트산 중에서 수행되는 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에서, 포화된 C_1 - C_6 -카르복실산은 전체 용매량에 대하여 바람직하게는

20 중량% 이하, 특히 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 특히 바람직하게는 1 중량% 이하의 물을 포함한다. 상기 용액 중합반응은 다른 카르복실산을 혼합하지 않고 99% 이상의 아세트산 중에서 수행되는 것이 특히 바람직하다. 용매의 양은 생성된 유화제 용액의 농도가 모노머 사용량으로 계산하여 20 내지 70 중량%가 되도록 선택된다.

[0055] 상기 용액 중합반응은 바람직하게는 중합반응 조절제의 존재 하에서 수행된다. 중합반응 조절제로는, 주로 티오글리콜산과 같은 황 화합물, 또는 에틸머캡탄, n-부틸머캡탄, tert-부틸머캡탄, n-도데실머캡탄 또는 tert-도데실머캡탄과 같은 머캡탄이 적합하다. 바람직하게는 머캡탄이며, 특히 바람직하게는 C₈-C₁₄-알킬머캡탄이다.

[0056] 용액 중합반응은 자유 래디컬 개시제로 개시된다. 용액 중합반응에 바람직하게 사용되는 자유 래디컬 개시제는 퍼옥소 또는 아조 화합물이며, 예를 들면 과산화수소, 소듐 퍼옥소디설페이트, 포타슘 퍼옥소디설페이트 및 암모늄 퍼옥소디설페이트, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-아미디노-프로판) 디하이드로클로라이드 등이 있다. 아조 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 니트릴을 사용한다.

[0057] 상기 용액 중합반응을 수행할 경우, 자유 래디컬 개시제와 중합반응 조절제의 양은 유화제가 5,000 내지 100,000 g/mol의 중량-평균 몰 중량을 가지도록 선택된다. 분자량 분포와 중량-평균 몰 중량은 겔 투과 크로마토그래피, 광 주사 또는 초원심분리 등과 같은 당업자에게 알려진 방법으로 측정될 수 있다.

[0058] 용액 중합반응을 종료한 후, 얻어진 유화제를 중간체 분리에 의해서 또는 물로 직접 처리하여 단리한다. 얻어진 유화제는 직접 물로 처리하고 교반하여 유화제가 부분적으로 용해된 형태와 부분적으로 분산된 형태로 존재하는 균질한 액체상을 제조하는 것이 바람직하다. 물을 첨가한 후의 상기 액체상 중의 유화제 농도는 바람직하게는 2 내지 20 중량%이고, 특히 바람직하게는 5 내지 15 중량%이다. 이 액체상을 미세하게 분쇄된 양이온성 수성 폴리머 분산액을 제조하기 위한 에멀전 중합반응을 수행하는데 직접 사용할 수 있다.

[0059] 상기 양이온성 수성 폴리머 분산액은 그룹 a) 내지 c)로 이루어진 모노머 혼합물의 에멀전 폴리머중합 반응에 의해 제조되며, 제1 단계에서 제조된 수성 폴리머 분산액이 유화제로 작용한다.

[0060] 양이온성 수성 폴리머 분산액을 제조하기 위해서, 사용되는 그룹 a)의 모노머는 스티렌 및/또는 치환된 스티렌, 예를 들면 α-메틸스티렌 또는 비닐톨루엔이다. 치환되지 않은 스티렌이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

[0061] 양이온성 수성 폴리머 분산액을 제조하기 위해서, 사용되는 그룹 b)의 모노머는 하나 이상의 C₁-C₁₈-(메트)아크릴산 에스테르이다. 바람직하게는, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-, iso- 및 tert-부틸 아크릴레이트, n-, iso- 및 tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트 등을 사용한다. 특히 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트 또는 10 내지 90 중량%의 n-부틸 아크릴레이트를 포함하는 두 종류 혼합물이다. 매우 특히 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트와 tert-부틸 아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이다.

[0062] 양이온성 수성 폴리머 분산액을 제조하기 위해서, 그룹 c)의 모노머는 그룹 a) 및 b)를 제외한, 하나 이상의 에틸렌형으로 불포화된 비이온성 모노머이다. 바람직하게는, 니트릴, 예를 들면 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴; 아미드, 예를 들면 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 N-메틸올아크릴아미드; 비닐 화합물, 예를 들면 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트, 디엔, 예를 들면 부타디엔 또는 이소프렌, 및 아크릴산 또는 메타크릴산과 하나 이상의 에틸렌 옥사이드 단위의 에스테르, 예를 들면 히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트 등이다.

[0063] 양이온성 수성 폴리머 분산액의 농도는 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%이다. 20 % 분산액의 점도는 일반적으로 23 °C에서 측정하였을 때 3 내지 30 mPas이다. 20 % 분산액의 평균 입자 크기는 바람직하게는 < 100 nm이며, 특히 바람직하게는 5 내지 50 nm이다. 상기 평균 입자 크기는, 예를 들면 레이저 상관관계 분광학, 초원심분리 또는 비탁법 등의 당업자에게 알려진 방법으로 측정될 수 있다.

[0064] 본 발명의 특히 바람직한 구현예는 주사슬인 친수콜로이드(hydrocolloid) 존재 하에서 모노머 혼합물을 중합반응하여 얻어질 수 있는 수성 폴리머 분산액의 용도이다.

[0065] 친수콜로이드는 물에 용해되거나 분산되어 팽윤되어 점성 용액, 겔 또는 안정화된 시스템을 발생하는 거대분자

의 친수성 물질로, 예를 들면, 아가, 카라기난, 잔탄, 젤란, 갈락토만난, 아라비아 검, 트라가칸트, 카라야, 커들란, 베타-글루칸, 알기네이트, 만난, 키토산, 셀룰로스, 단백질, 젤라틴, 펙틴, 전분 및 이들의 변성 및/또는 분해된(예를 들면 가수분해되거나 및/또는 산화된) 형태, 그리고 수용성 합성 폴리머 등이 있다. 바람직한 친수 콜로이드는 분해된 전분이다.

- [0066] 상기한 그래프트된 수성 폴리머 분산액은 전분 존재 하에서 에틸렌형으로 불포화된 모노머의 래디칼에 의해 개시되는 에멀전 공중합반응에 의해 얻어질 수 있으며, 여기에서 에틸렌형으로 불포화된 모노머는
- [0067] (a) 30 내지 60 중량%의 하나 이상의 임의로 치환된 스티렌,
- [0068] (b) 60 내지 30 중량%의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬 (메트)아크릴레이트,
- [0069] (c) 0 내지 10 중량%의 다른 에틸렌형으로 불포화된 공중합가능한 모노머이고,
- [0070] 전분 (d)는 M_n = 500 내지 10 000의 몰 분자량을 가지는 10 내지 40 중량%의 분해된 전분이고, (a) + (b) + (c) + (d)의 전체 중량을 100 %가 되게 하며,
- [0071] 래디칼로 개시되는 에멀전 중합반응에서 사용되는 자유 래디칼 개시제가 그래프트 활성의 수용성 산화환원 시스템인 것을 특징으로 한다.
- [0072] 적합한 모노머 a) 내지 c)는 양이온성 폴리머 분산액에 대하여 이미 기술된 화합물들이다.
- [0073] 그래프트된 폴리머 분산액은 100 nm 이하, 바람직하게는 50 내지 90 nm의 입자 크기를 가진다.
- [0074] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수성 폴리머 분산액을 농약 중에 사용하는 것에 관한 것이다. 이들은 본 출원에 서 기술되고 실시예에 의해 입증된 바와 같이 사용된다.
- [0075] 본 발명에 따른 조성물은 비이온성 및/또는 이온성 분산제를 포함한다.
- [0076] 적합한 비이온성 계면활성제의 예로는, 폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 블록 코폴리머, 선형 알코올의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 지방산과 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물, 또한 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올과 폴리비닐피롤리돈의 혼합된 폴리머, 및 (메트)아크릴산의 코폴리머, (메트)아크릴 에스테르, 또한 알킬 에톡실레이트 및 임의로 포스포이테되고 임의로 염기로 중화된 알킬아릴 에톡실레이트 등이 있으며, 언급될 수 있는 예는 소르비톨 에톡실레이트이다.
- [0077] 바람직하게 사용될 수 있는 이온성 분산제는 음이온성 분산제이며, 예를 들면 변성된 소듐 리그노설포네이트, Kraft 소듐 리그노설포네이트, 나프탈렌-포름알데히드 응축물, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 설포네이트, 변성된 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체 또는 음이온성 계면활성제(예를 들면, 방향족 또는 지방족 설페이트 및 설포네이트, 또는 설페이트된 또는 설포네이트된 방향족 또는 지방족 에톡실레이트)이다.
- [0078] 미세하게 분포된 활성 물질 입자, 또는 활성 물질을 함유하는 담체 입자의 경우에, 음이온성 및/또는 비이온성 분산제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0079] 상기한 성분 이외에, 본 발명에 따른 조성물은 임의로 다음 성분을 포함할 수 있다.
- [0080] - 증점제 (임의로 농밀화 활성제 포함),
- [0081] - 방부제,
- [0082] - 소포제,
- [0083] - 혼합물의 pH를 목적하는 방법으로 조절하도록 하거나 또는 증점제를 활성화하는 양의 하나 이상의 산 또는 염기, 및
- [0084] - 제제의 사용 특성을 최적화하는 추가의 성분.
- [0085] 증점제로 작용하고, 농약 조성물에서 이러한 목적으로 일반적으로 사용될 수 있는 모든 물질이 증점제로 적합하다. 바람직한 물질은, 예를 들면 카보네이트, 실리케이트 및 산화물 등의 무기 입자들과 우레아/포름알데히드 응축물과 같은 유기 물질들이 있다. 예를 들면 카올린, 루타일, 고분산 실리카로 알려진 이산화실리콘, 실리카 겔과, 천연 및 합성 실리케이트, 탈크 등이 있다. 증점제로는 합성 증점제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 폴

리아크릴레이트 증점제(예를 들면 Carbopol[®], Pemulen[®](Lubrizol사, 미국 클리브랜드) 증점제), 생물학적 증점제(예를 들면 Kelzan[®] S, 잔탄검 또는 CP Kelco사(미국 아틀란타)사의 다른 친수콜로이드) 및 무기 증점제(예를 들면 카올린, 몬트모릴로나이트 및 라오포나이트 등의 레이어 실리케이트) 등이 있다.

[0086] 적합한 방부제는 이러한 종류의 농약 조성물에 목적하는 용도로 사용될 수 있는 모든 물질을 포함한다. 예를 들면 Preventol[®](Lanxess AG)과 Proxel[®](Arch Chemical, Inc.) 등이 있다.

[0087] 적합한 소포제는 농약 조성물에 이러한 목적으로 사용될 수 있는 모든 물질을 포함한다. 실리콘 오일과 마그네슘 스테아레이트가 바람직하다.

[0088] 본 발명에 따른 조성물 중 활성 성분의 양은 다양한 범위에서 정해질 수 있다. 수성 현탁액 농축물과 같은 농축 제제에 있어서, 활성 성분의 양은 일반적으로 0.01 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.

[0089] 폴리머의 양도 다양한 범위로 변화될 수 있다. 농축된 제제에서, 일반적으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 6 내지 20 중량%이다. 여기에서 특정된 양은 고체 함량을 기준으로 한 함량이다. 합성되거나 판매되며 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위해 사용되는 상기 폴리머는 대개 수성 분산액 형태로 존재한다.

[0090] 본 발명에 따른 바로 사용할 수 있는(ready-to-use) 조성물 중의 활성 성분의 양은 다양한 범위로 정해질 수 있다. 바로 사용가능한 제제에 있어서, 그 양은 일반적으로 0.001 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%이다.

[0091] 본 발명에 따른 바로 사용할 수 있는 조성물 중 폴리머의 양은 다양한 범위로 정해질 수 있다. 바로 사용가능한 제제에 있어서, 그 양은 일반적으로 0.002 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.004 내지 0.8 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.4 중량%이다. 여기에서 특정된 양은 고체 함량을 기준으로 한 함량이다. 시판되고 있는 상기 폴리머는 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위해 사용되며, 대개 수성 분산액 형태로 존재한다.

[0092] 본 발명에 따른 현탁액 농축물은 성분들을 각각의 경우에서 원하는 비율로 서로 혼합하는 방법으로 제조된다. 성분들을 서로 혼합하는 순서가 중요한 것은 아니지만, 증점제를 최종적으로 첨가하는 것이 일반적이다. 고체 성분은 편의상 미세하게 분쇄된 상태로 사용된다. 그러나 먼저 성분들을 거친 상태에서 미립 상태까지 분쇄하여 혼합한 후 현탁액을 얻을 수 있으며, 예를 들면 메인 입자의 크기는 5 μm 이하이다.

[0093] 본 발명에 따른 방법을 실시하는데 있어서, 온도는 임의의 범위로 변화될 수 있다. 적합한 온도는 10 $^{\circ}\text{C}$ 내지 60 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 15 $^{\circ}\text{C}$ 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 농약 제제를 제조하는데 사용되는 통상적인 혼합 장치와 체분기가 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 적합하다.

[0094] 활성 물질 입자, 또는 활성 물질을 함유하는 입자 및/또는 과립을 사용할 수 있으며, 예를 들면 스프레이 건조, 스프레이 고화방법 또는 유동층 방법(유럽 특허 제1 324 661호 참조)에 의해 얻어진다. 이들은 일반적으로 조대하게 미립화되며, 즉 예를 들면 5 μm 이상의 평균 입자 크기 d50(수층에 분산한 후 레이저 회절에 의해 측정)를 가진다.

[0095] 본 발명에 따른 제제는 유해한 절지동물 또는 성가신 절지동물, 특히 거미류와 곤충을 제거하는데 성공적으로 사용될 수 있다.

[0096] 거미류에는 설치류 진드기(mites)(예를 들면, 개선충(*Sarcoptes scabiei*), 세로무늬진드기(*Dermatophagoides pteronyssinus*), 집먼지진드기(*Dermatophagoides farinae*), 새진드기(*Dermanyssus gallinae*), 가루응애(*Acarus siro*) 등)와 진드기(ticks)(예를 들면, 익소드 리시너스(*Ixodes ricinus*), 익소드 스카폴라리스(*Ixodes scapularis*), 아가스 리플렉서스(*Argas reflexus*), 오니토도리스 모바타(*Ornithodoros moubata*), 리피세팔루스 마이크로플러스(*Rhipicephalus (Boophilus) microplus*), 앰블리오마 헤브레움(*Amblyomma hebraeum*), 개진드기(*Rhipicephalus sanguineus*)) 등이 있다.

[0097] 흡즙곤충으로는, 기본적으로 모기(예를 들면 *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles stephensi*, *Mansonia titillans*), 모스 넷(moth gnats)(*Phlebotomus papatasi* 등), 각다귀(*Culicoides furens* 등), 벼팔로 넷(*Simulium damnosum* 등), 스텡잉 파리(stinging flies)(*Stomoxys calcitrans* 등), 체체파리(*Glossina morsitans morsitans* 등), 말파리(*Tabanus nigrovittatus*, *Haematopota pluvialis*, *Chrysops caecutiens*), 파리(true flies)(예를 들면, *Musca*

domestica, *Musca autumnalis*, *Musca vetustissima*, *Fannia canicularis*), 쇠파리(*Sarcophaga carnaria* 등), 구더기증 유발성 파리(예를 들면, *Lucilia cuprina*, *Chrysomya chloropyga*, *Hypoderma bovis*, *Hypoderma lineatum*, *Dermatobia hominis*, *Oestrus ovis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Cochliomyia hominivorax*), 벡스(bugs) (예를 들면 *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*), 이 (예를 들면 *Pediculus humanis*, *Haematopinus suis*, *Damalina ovis*), 벼룩(예를 들면 *Pulex irritans*, *Xenopsylla cheopis*, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*) 및 모래벼룩(*Tunga penetrans*) 등이 있다.

[0098] 흡혈곤충으로는, 기본적으로 바퀴벌레(예를 들면, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*, *Supella longipalpa*), 딱정벌레(예를 들면, *Sitophilus granarius*, *Tenebrio molitor*, *Dermestes lardarius*, *Stegobium paniceum*, *Anobium punctatum*, *Hylotrupes bajulus*), 흰개미(예를 들면, *Reticulitermes lucifugus*), 개미(예를 들면, *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*), 말벌(*Vespula germanica* 등) 및 나방유충(예를 들면, *Ephestia elutella*, *Ephestia cautella*, *Plodia interpunctella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Trichophaga tapetzella*) 등이 있다.

[0099] 본 발명에 따른 물질은 곤충, 주로 파리 목과 바퀴벌레 목에 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 본 발명에 따른 조성물이 바로 사용가능한 형태(예를 들면 수성 현탁액 농축물)가 아닌 한, 상기 조성물을 사용하고자 하는 바에 따라 먼저 물로 희석한다. 여기에서 상기 조성물은 활성 물질 함량이 의도하는 사용비율로 충분한 살충 활성을 확보하는 범위까지 희석된다. 이때, 희석에 의해 조성물은 상기에서 특정된 바로 사용가능한 조성물에 상응하게 된다.

[0101] 희석된 스프레이 용액은 통상적인 방법, 예를 들면 수동 또는 전기 분무기에 의해 스프레이될 수 있다.

[0102] 본 발명에 있어서, 상기 활성 물질은 일반적으로 1 내지 1000 mg/m², 바람직하게는 1 내지 500 mg/m², 특히 바람직하게는 5 내지 250 mg/m², 그리고 더욱 특히 바람직하게는 10 내지 250 mg/m²의 적용율로 사용된다.

[0103] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는, 상기 폴리머를 1.0 mg/m² 내지 2000 mg/m², 바람직하게는 5.0 mg/m² 내지 500 mg/m², 특히 바람직하게는 5 mg/m² to 200 mg/m², 그리고 더욱 특히 바람직하게는 10 mg/m² 내지 200 mg/m²의 침착율(고체 기준)로 도포되는 정도의 희석을 및 표면에 대한 도포율로 사용된다.

[0104] 본 발명에 따른 조성물은 빌딩 내부 또는 개방된 곳의 어떤 표면에도 사용될 수 있으며, 예를 들면 벽지, 콘크리트, 렌더, 석재, 목재(처리 및 미처리된), 세라믹(광택 및 무광택), 지푸라기 또는 역새, 벽돌(무처리, 회질, 페인팅), 점토광물(테라코타 등), 백악질, 석회질, 석고질, 시멘트를 함유하는 도양 표면 등이다.

[0105] 본 발명에 따른 조성물은 또한 동물 건강 부문, 즉 수의과 약제 분야에서, 주로 기생충 구제를 위해, 동물에서 특히 체외 기생충에 사용될 수 있다. 체외 기생충은 전형적으로 및 바람직하게는 절지동물이며, 특히 파리(스팅잉 및 리킹), 기생성 파리 유충, 이, 추잉 이, 새털 이, 벼룩 등의 곤충; 견체참진드기 또는 연질드기 등의 진드기 또는 개선충, 털진드기, 새진드기 등의 설치류 진드기가 있다.

[0106] 상기한 기생충은 다음과 같다:

[0107] *Anoplurida* 목, 예를 들면 *Haematopinus* 종, *Linognathus* 종, *Pediculus* 종, *Phtirus* 종, *Solenopotes* 종; *Mallophagida* 목, *Amblycerina* 및 *Ischnocera* 아목, 예를 들면 *Trimenopon* 종, *Menopon* 종, *Trinoton* 종, *Bovicola* 종, *Werneckiella* 종, *Lepikentron* 종, *Damalina* 종, *Trichodectes* 종, *Felicola* 종; *Diptera* 목과 *Nematocera* 및 *Brachycera* 아목, 예를 들면 *Aedes* 종, *Anopheles* 종, *Culex* 종, *Simulium* 종, *Eusimulium* 종, *Phlebotomus* 종, *Lutzomyia* 종, *Culicoides* 종, *Chrysops* 종, *Odagmia* 종, *Wilhelmia* 종, *Hybomitra* 종, *Atylotus* 종, *Tabanus* 종, *Haematopota* 종, *Philipomyia* 종, *Braula* 종, *Musca* 종, *Hydrotaea* 종, *Stomoxys* 종, *Haematobia* 종, *Morellia* 종, *Fannia* 종, *Glossina* 종, *Calliphora* 종, *Lucilia* 종, *Chrysomya* 종, *Wohlfahrtia* 종, *Sarcophaga* 종, *Oestrus* 종, *Hypoderma* 종, *Gasterophilus* 종, *Hippobosca* 종, *Lipoptena* 종, *Melophagus* 종, *Rhinoestrus* 종, *Tipula* 종; *Siphonaptera* 목, 예를 들면 *Pulex* 종, *Ctenocephalides* 종, *Tunga* 종, *Xenopsylla* 종, *Ceratophyllus* 종; *Acari* (*Acarina*) 아강과 *Meta-* 및 *Mesostigmata* 목, 예를 들면 *Argas* 종, *Ornithodoros* 종, *Otobius* 종, *Ixodes* 종, *Amblyomma* 종, *Rhipicephalus* (*Boophilus*) 종, *Dermacentor* 종, *Haemophysalis* 종, *Hyalomma* 종, *Dermanyssus* 종, *Rhipicephalus* 종(멀티플-호스트 진드기의 원래 속), *Ornithonyssus* 종, *Pneumonyssus* 종, *Raillietia* 종, *Sternostoma* 종, *Varroa* 종, *Acarapis* 종; *Actiniedida* (*Prostigmata*) 목과 *Acaridida* (*Astigmata*) 목, 예를 들면 *Acarapis* 종, *Cheyletiella* 종,

Ornithocheyletia 종, *Myobia* 종, *Psorergates* 종, *Demodex* 종, *Trombicula* 종, *Listrophorus* 종, *Acarus* 종, *Tyrophagus* 종, *Caloglyphus* 종, *Hypodectes* 종, *Pterolichus* 종, *Psoroptes* 종, *Chorioptes* 종, *Otodectes* 종, *Sarcoptes* 종, *Notoedres* 종, *Knemidocoptes* 종, *Cytodites* 종, *Laminosioptes* 종.

[0108] 본 발명에 따른 조제물은 바람직하게는 하기한 기생충을 구제하기 위한 수의과 약제에 사용된다:

[0109] 파리(*Diptera*목), 특히 빨파리(*Haematobia irritans* 등), 쇠파리 (*Stomoxys calcitrans* 등), 얼굴파리(*Musca autumnalis* 등), 집파리(*Musca domestica* 등), 검정파리(구더기증(myiasis) 유발 파리, *Calliphoridae* 과), 모기(*Culicidae* 과), 진디 등에(*Simuliidae* 과), 각다귀 (*Culicoides* 종), 모래파리(*Phlebotomus* 종).

[0110] 이, 특히 새털 이(췌잉 이, *Mallophaga* 목), 흡혈 이(*Anoplura* 목);

[0111] 진드기, 특히 견체참진드기(*Ixodidae* 과), 예를 들면 *Ixodes ricinus*, *I. scapularis*, *Amblyomma americanum*, *A. hebraeum*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus (Boophilus) microplus*, *R. (B.) decoloratus*, *Dermacentor variabilis*, *D. reticulatus*, *Haemophysalis leachi*, *Hyalomma anatolicum*; 연질진드기(*Argasidae* 과), 예를 들면 *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*;

[0112] 설치류 진드기, 특히 메소스티그마투스(mesostigmatic) 진드기, 예를 들면 *Dermanyssus gallinae*, *Ornithonyssus sylviarum*; 프로(pro-) 및 아스티그마투스(astigmatic) 진드기, 예를 들면 *Demodex canis*, *Neotrombicula autumnalis*, *Otodectes cynotis*, *Notoedres cati*, *Sarcoptes canis*, *Sarcoptes bovis*, *Sarcoptes ovis*, *Sarcoptes suis*, *Psoroptes ovis*.

[0113] 물론, 본 발명에 따른 조제물의 정확한 작용 스펙트럼은 사용되는 활성 물질에 따라 달라진다.

[0114] 수의과 약제에 사용하기 위한 조제물에서는, 다음 활성 물질이 그 중에서도 특히 바람직하다: 네온코티노이드, 예를 들면 클로티아니딘, 이미다클로프리드, 티아클로프리드; 피레트로이드, 예를 들면 시플루트린, 베타-시플루트린; 오르가노(티오)포스페이트, 예를 들면 쿠마포스; 피라졸, 예를 들면 펜피록시메이트 또는 톨펜피라드; 피롤, 예를 들면 클로로페나피르; 및 카바메이트 살충제, 예를 들면 인독사카브.

[0115] 본 발명에 따른 조제물은 바람직하게는 동물을 공격하는 외부기생충성 절지동물의 구제에 적합하다. 상기 동물은 농업용 가축이며, 예를 들면 소, 양, 염소, 말, 돼지, 당나귀, 낙타, 버팔로, 토끼, 닭, 칠면조, 오리, 거위, 양식 물고기 등이 포함된다. 상기 동물로는 또한 가축-애원동물이라고도 지칭되는-, 예를 들면 개, 고양이, 사육조, 관상어류 등과, 실험동물로 알려진, 예를 들면 햄스터, 기니피그, 래트 및 마우스 등이 포함된다. 바람직한 가축은 고양이 또는 개이다.

[0116] 또한, 바람직하게는 말에게 사용한다.

[0117] 특히 바람직하기로는 양, 염소 또는 특히 소 또는 돼지에게 사용한다.

[0118] 이러한 기생충들을 구제하여 숙주 동물의 사멸을 줄이고 기능(고기, 우유, 양모, 가축, 계란, 꿀 등과 관련하여)과 건강을 증진하고자, 본 발명에 따른 활성 물질을 사용함으로써 보다 경제적으로 간단하고 편리하게 동물을 사육할 수 있다.

[0119] 따라서, 예를 들면 기생충에 의한 숙주의 흡혈을 방지하거나 최소화하는 것이 요구된다(이것이 문제의 기생충에 적용되는 한). 또한 기생충 구제는 감염성 병원의 전이를 방지할 수 있다.

[0120] "구제"란 용어는, 이 용어가 동물 건강 부문과 관련하여 본 발명에서 사용되는 한, 조제물이 문제의 기생충에 감염된 동물에서 상기 기생충의 발생을 무해한 수준으로 감소시키는 것을 의미한다. 더욱 상세하게는, 본 명세서에서 사용된 "구제"는 상기 조제물이 문제의 기생충을 사멸시키거나 그의 성장 또는 증식을 억제하는 것을 의미한다.

[0121] 일반적으로, 본 발명에 따른 조제물은 동물 치료에 사용할 때 직접 사용할 수 있다. 이들은 바람직하게는 당 분야에서 알려진 약학적으로 허용가능한 첨가제 및/또는 보조제를 추가로 포함하는 약학 조제물로서 사용된다.

[0122] 동물 건강 부문과 동물 사육에서 조제물의 사용(= 투여)은 알려진 방법대로 수행되며, 바람직하게는 약액에 담그기 또는 목욕, 스프레이, 부어주기와 뿌려주기(pouring-on and spotting-on), 세척하기 등의 외용 방법이 있다. 이를 위해서 상기 조제물은 부어주기와 뿌려주기에 적합한 제제로 제형화되거나, 샴푸, 또는 에어로졸이나 비가압식 스프레이(예를 들면, 펌프 스프레이와 분사식 스프레이) 등의 스프레이로 제형화될 수 있다.

[0123] 동물 건강 부문에서 사용되는 경우, 본 발명에 따른 조제물은 적합한 상승제 또는 살충제나 살충제 등의 추가

활성 물질을 가지는 활성 물질 조합물을 포함할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

제조예

실시예 1

교반기, 환류 응축기 및 히팅 자켓이 구비된 플라스크에, 124.5 g의 산화적으로 분해된 감자 전분을 질소 하에서 985 g의 탈이온수에 분산하고 가온하여 용해하였다. 이어서, 42.7 g의 1% 황산철(II) 용액과 116 g의 3% 과산화수소 용액을 첨가하고, 이 혼합물을 15분 동안 86 °C에서 교반하였다. 15분 후에, 하기한 2개의 계량 용액을 동시에 그러나 별도로 90분 이내에 86 °C에서 일정한 투여 속도로 계량하였다:

1) 스티렌, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트의 혼합물 321 g

2) 3% 과산화수소 용액 93.7 g

모든 용액을 계량하여 넣은 후, 86 °C에서 15분 동안 교반하고, 2 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드를 첨가하여 이 혼합물을 반응시켰다. 86 °C에서 추가의 60분 후에 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 테트라소듐염 형태의 10% EDTA 용액 10 g을 첨가하고 13 g의 10% 수산화나트륨 용액으로 pH를 6.5로 조절하였다. 이 혼합물을 100 μm의 여과포를 통과시켜서 고체 함량이 24.0 중량%인 미세하게 분쇄된 분산물을 얻었다.

스티렌, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트 간의 비율은 목적하는 폴리머 특성(유리전이온도, 최소 필름 형성 온도)에 따라 변화될 수 있다. 적당한 비율은 다음과 같은 방법에 따라 실험적으로 결정될 수 있다.

생물학적 실시예

실시예 A

폴리머 분산액(이하에서 PD-SACP라 지칭함.)을 상기 실시예 1에 따라 제조하였다. 모노머의 조성을 폴리머가 50 °C의 유리전이온도와 44 °C의 최소 필름 형성온도를 가지도록 조절하였다. 0.025 중량%로 희석된 분산액의 혼탁도는 $E = 0.02$ (535 nm, 1 cm cell)였다. 탈염수를 희석 용매로 사용하였다. 단, 50 mM의 CaCl_2 용액을 사용한 비교 측정은 동일한 흡광도 값을 제공하였다.

2개의 스프레이 용액, FL1 및 FL2를 다음과 같이 제조하였다:

표 1

스프레이 용액 조성물

	FL1	FL2
	중량%	중량%
Crackdown [®] SC 10 (Bayer CropScience AG)	7.14	7.14
PD-SACP	---	0.60
물	92.86	92.26

상기한 용액들을 콘크리트 표면에 팬 노즐(type SS 8003 E)을 사용하여 m^2 당 25 mg 델타메트린의 도포율로 스프레이하였다. 따라서, 스프레이 용액의 적용율은 35 ml/m^2 이다. 콘크리트 표면을 만들기 위해서 건조한 모르타르 Weber.mix 604 (Saint-Gobain Weber GmbH)를 물과 제조업체의 설명서에 따라 혼합하고, 교반하여 페트리 디쉬에 부어서 경화(직경 13.5 cm, 높이 2 cm)시킨 다음, 3주 이상 보관하였다.

처리된 표면을 35 °C, 80% 상대 습도 하에서 보관하고 보관 2주 후에 시험하였다.

이를 위하여 모기(*Culex quinquefasciatus*)를 이산화탄소로 기절시키고 처리된 표면 중앙에 놓고 거즈(모기)가 있는 알루미늄 링으로 커버하였다. 24시간 동안 노출하였다. 노출하는 동안의 온도는 24 내지 26 °C였으며, 습도는 조절하지 않았다. 0.5, 1, 2, 4 및 6 시간 후에 녹다운(knock-down) 효과를 기록하고, 24시간 후에는 치사

을 기록하였다. 각각의 시험은 3회 반복하여 평균값을 계산하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0139] PD-SACP를 포함하는(FL2), 및 포함하지 않는(FL1) Crackdown[®] SC 010의 2주 보관 후의 콕스 퀴에파스키아투스에 대한 효과

관 독	FL1	FL2
(h)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)
0.5	0	0
1	0	0
2	3	0
4	3	0
6	15	25
24	45	95

[0140] 놀라운게도, PD-SACP를 포함하는 활성 물질 분산액은 폴리머 분산액을 포함하지 않는 활성 물질 분산액 보다 더 좋은 결과를 나타냈다.

[0141] 실시예 B

[0142] Responsar[®] SC 025(Bayer CropScience AG, 25 g/l 베타-시플루트린 함유)를 포함하는 스프레이 용액 FL3 내지 FL8을 다음과 같이 제조하였다:

표 3

[0143] 스프레이 용액 FL3 내지 FL8의 조성물

	FL3	FL4	FL5	FL6	FL7	FL8
	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
Responsar [®] SC 025	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86
PD-SACP	---	0.14	0.29	0.59	0.89	1.19
물	97.14	97.00	96.85	96.55	96.25	95.95

[0144] 상기한 제제들의 생물학적 효과를 콘크리트 슬라브 상에서 실시예 A와 유사한 방법으로 시험하였다.

[0145] 그 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

[0146] PD-SACP의 증가하는 농도를 포함하는(FL4-FL8), 및 포함하지 않는(FL3) Responsar[®] SC 025의 2주 보관 후의 콕스 퀴에파스키아투스에 대한 효과

	FL3	FL4	FL5	FL6	FL7	FL8
(h)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)
0.5	2	5	0	0	2	7
1.0	2	3	0	20	13	22
2.0	3	23	0	83	40	47
4.0	12	63	38	100	95	93
6.0	42	93	88	100	98	100
24	75	97	98	100	100	100

[0147] 놀라움게도, 베타-시플루트린의 생물학적 효과가 PD-SACP의 첨가로 현저하게 증가되었다.

[0148] 실시예 C

[0149] PD-SACP를 포함하는 것과 포함하지 않는 델타메트린 현탁액 농축물을 비드 밑에서 미세하게 분쇄하여 다음과 같이 제조하였다:

표 5

[0150] 현탁액 농축물 FL9 및 FL10의 조성물

	FL9	FL10
	중량%	중량%
델타메트린	3.00	3.00
Soprophor FLK (Rhodia)	0.18	0.18
Emulgator PS 29 (Tanatex Chemicals)	0.18	0.18
시트르산	0.02	0.02
Kelzan (CP Kelco)	0.06	0.06
PD-SACP	---	25.00
물	96.57	71.57

[0151] 2개 제제 모두 물에 희석(0.07 중량% 델타메트린 농도)하여 콘크리트 슬라브(Weber.mix 604)에 실시예 A와 유사한 방법으로 스프레이(도포율 m² 당 25 mg 델타메트린)하고 생체 시험을 실시(35 °C, 80% 상대 습도에서 1주일 동안 저장 후)하였다. 그 결과를 표 6에 기재하였다.

표 6

[0152] PD-SACP를 포함하는(FL10), 및 포함하지 않는(FL9) 델타메트린 현탁액 농축물의 2주 보관 후의 컬렉스 퀴쿠에 파스키아투스에 대한 효과

	FL9	FL10
관독/h	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)
0.5	0	0
1	0	0
2	3	0
4	3	15
6	3	32
24	15	100

[0153] 본 발명에 따른 제제가 PD-SACP를 포함하지 않는 현탁액 농축물 보다 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0154] 실시예 D

[0155] PD-SACP를 포함하는 것과 포함하지 않는 델타메트린 현탁액 농축물을 비드 밑에서 미세하게 분쇄하여 다음과 같이 제조하였다:

표 7

[0156] 현탁액 농축물 FL11의 조성물

	FL11
	중량%
델타메트린	3.00
Dispersogen SI (Clariant)	1.80
Rhodopol 23 (Rhodia)	0.08
시트르산	0.02

Agnique SLS 90P (Cognis)	0.01
PD-SACP	25.00
물	95.09

- [0157] 물 중의 델타메트린 분산액(0.07 중량% 델타메트린)을 제제 FL11과 시중에서 구입가능한 그레놀 K-Othrine[®] WG 250(Bayer CropScience AG, 25 중량% 델타메트린 함유)로 제조하고 상이한 콘크리트 슬라브(Weber.mix 601 또는 604) 상에 실시예 A와 유사한 방법으로 스프레이(도포율: m² 당 25 mg 델타메트린)하고 생체 시험을 실시(35 ℃, 80% 상대 습도에서 2주일 동안 저장 후)하였다. 그 결과를 표 8에 기재하였다.

표 8

- [0158] PD-SACP를 포함하는(FL11), 및 PD-SACP를 포함하지 않고 K-Othrine[®] WG 250을 포함하는 델타메트린 현탁액 농축물의 2주 보관 후의 콜렉스 퀴에파스키아투스에 대한 효과

기질	Weber.mix 601		Weber.mix 604	
관독	FL11	K-Othrine [®] WG 250	FL11	K-Othrine [®] WG 250
(h)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)	녹다운/치사율 (%)
0.5	0	0	0	0
1	2	0	7	3
2	3	2	53	10
4	17	8	92	33
6	53	22	100	57
24	92	95	100	100

- [0159] K-Othrine[®] WG 250 제품은 델타메트린으로 표면의 장기간 포화를 위해 특별히 설계되었지만, 본 발명에 따른 제제가 K-Othrine[®] WG 250 보다 더 양호한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0160] 실시예 E

- [0161] 스티렌/(메트)아크릴레이트 코폴리머를 포함하는 수성 폴리머 분산액을 실시예 1에 따라 래디칼로 개시되는 에멀전 중합반응에 의해 상이한 모노머 조성물을 사용하여 제조하였다. 이 방법으로 24 중량%의 고체 함량을 가지며 상이한 유리전이온도와 최소 필름 형성 온도를 가지는 폴리머 분산액 PD1 내지 PD6를 얻었다(표 9 참조).

- [0162] 폴리머 분산액의 혼탁도를 0.025 중량%의 고체 중량을 포함하는 수성 분산액에서 흡광도 측정(535 nm, 1 cm cell)에 의해 특성화하였다. 탈염수를 희석 용매로 사용하였다. 단, 50 mM의 CaCl₂ 용액을 사용한 비교 측정은 동일한 흡광도 값을 제공하였다.

표 9

- [0163] 물리적 데이터

	유리전이온도	최소 필름 생성 온도	흡광도
폴리머 분산액	(℃)	(℃)	(-)
PD1	50	44	0.019
PD2	34.5	27	0.014
PD3	78.5	70	0.019
PD4	22.5	13	0.015
PD5	37	28	0.016
PD6	52.5	47	0.025

- [0164] 실시예 D의 제제 FL11과 마찬가지로, 델타메트린을 포함하는 현탁액 농축물과 폴리머 분산액 PD1 내지 PD6(PD-SACP 대체) 각각의 현탁액 농축물을 제조하고 콘크리트 슬라브(Weber.mix 604) 상에서 생체 시험을 실시(2주 동안 35 ℃, 80% 상대 습도에서 상기 콘크리트 슬라브 저장; 24시간 후 치사율 평가)하였다. 대조용으로, 실시예

D의 제제 FL11을 폴리머 분산액 없이 제조하여 물의 함량을 조절하고 생체 시험하였다. 그 결과를 표 10에 기재하였다.

표 10

저장 1일, 1주 및 2주 후 상이한 폴리머 분산액을 가지는 델타메트린 현탁액 농축물의 콜렉스 퀴쿠에파스키아 투스에 대한 효과

저장	1일	1주/35 ℃	2주/35 ℃
	치사율 (%) (24시간)	치사율 (%) (24시간)	치사율 (%) (24시간)
PD1	100	98	67
PD2	100	85	38
PD3	100	98	67
PD4	100	80	35
PD5	100	78	32
PD6	100	93	60
폴리머 분산액이 없는 대조군	100	57	20

놀라운게도, 생물학적 효과가 본 발명에 따른 제제를 사용하여 개선되었다.

실시예 F

시중에서 구입한 Tempo[®] Ultra SC(활성 물질; 베타-시플루트린)를 설명서에 기술된 바에 따라 물로 희석하였다. 얻어진 스프레이 용액을 0.5 중량%까지의 PD-SACP로 처리하였다. 상기 스프레이 용액을 목재 플랭크에 m² 당 40 ml의 도포율로 적용하였다. 처리된 플랭크를 곤충(Acheta)으로 감염시키고, 치사율을 측정하였다. 측정 사이에는 처리된 플랭크를 햇빛과 비에 노출되는 개방된 곳에 보관하였다.

표 11

개방 장소(평균 온도 26 ℃, 침전 300 mm)에서 56일 동안 저장한 후의 가문비나무 상에서 PD-SACP를 포함하거나 포함하지 않는 Tempo[®] Ultra SC (Bayer CropScience AG)의 집귀뚜라미(*Acheta domesticus*)에 대한 효과

	Tempo [®] Ultra	Tempo [®] Ultra & PD SACP
분	치사율 (%)	치사율 (%)
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	5	40
90	20	60
120	25	90
180	38	95

곤충 서식에 대한 생물학적 효과는 햇빛과 비에 노출되는 조건 하에서도 본 발명에 따른 제제에 의해 개선되었다.

실시예 G

시중에서 구입한 Temprid[®] (활성 물질; 베타-시플루트린과 이미다클로프리드의 혼합물)를 설명서에 기술된 바에 따라 물로 희석하였다. 얻어진 스프레이 용액을 0.5 중량%까지의 PD-SACP로 처리하였다. 상기 스프레이 용액을 광택 타일에 m² 당 40 ml의 도포율로 적용하였다. 처리된 타일을 곤충(Blattella)으로 감염시키고, 치사율을 측정하였다. 측정 사이에는 처리된 타일을 햇빛과 비에 노출되는 개방된 곳에 보관하였다.

표 12

- [0173] 개방 장소(평균 광 지속시간 4.3 h/d, 침전 170 mm)에서 기재된 일자(d) 동안 저장한 후의 타일 상에서 PD-SACP를 포함하거나 포함하지 않는 Temprid®(Bayer CropScience AG)의 독일 바퀴벌레(*Blattella germanica*)에 대한 효과. 하기 데이터는 처리된 표면에서 곤충을 24시간 동안 30분 노출한 후의 치사율이다.

	1일	14일	28일	56일	112일
Temprid®	100	70	0	0	0
Temprid® & PD SACP	100	70	40	100	90

- [0174] 활성 물질 혼합물의 생물학적 활성은 본 발명에 따른 제제에 의해 개선되었다.

[0175] 실시예 H

- [0176] 폴리머를 첨가한 제제와 폴리머를 첨가하지 않은 제제를 비교하기 위하여 소에서 빨파리(*Haematobia irritans*)에 대한 효과를 현장실험하였다.

- [0177] 비교 제조물 "A"를 제조하기 위하여, 시판 제품 Poncho 600®(종자 처리 제품, 48% 클로티아니딘을 함유하는 S C)을 활성 물질의 함량이 6%가 되도록 물로 희석하였다. 이 혼합물을 소의 등에 1 회 체중 1 kg 당 10 mg의 활성 물질(동물 당 100 ml)을 외부에서 도포하였다.

- [0178] 비교 제조물 "B"를 제조하기 위하여, 시판 제품 Poncho 600®을 활성 물질의 함량이 6%가 되도록 물로 희석한 다음, 29.5 ml/l S.A.C.P.를 첨가하였다. 이 혼합물을 소의 등에 1 회 체중 1 kg 당 10 mg의 활성 물질(마리 당 100 ml)을 외부에서 도포하였다. 소들을 3개의 그룹으로 분류하였다; 대조 그룹; 미처리 그룹(10 마리); 조제물 A로 처리된 그룹 A(5 마리), 조제물 B로 처리된 그룹 B(5 마리).

- [0179] 시험방법: 0일(10 am 내지 12 pm)째에, 모든 동물들에 있는 파리 개체수를 계산하고 그룹 A와 B를 상기한 바와 같이 바로 처리하였다. 같은 날(3 pm 내지 4 pm)과 이후(표 참조)에 파리 수를 다시 계산하였다.

- [0180] 시험하는 동안 5일째(파리 수를 계산한 후), 13일째 내지 15일째, 16일째(파리 수를 계산한 후)와 20, 21일째에 비가 내렸다. 조제물 B의 효과는 조제물 A의 효과 보다 비에 의한 영향이 덜한 것으로 나타났다.

표 13

클로티아니딘에 의한 소의 뿔파리 구제 실험									
평균 파리수/동물									
0 일									
처리군	처리전*	처리후*	2 일	5 일	9 일	13 일	16 일	19 일	24 일
미처리 대조군	389	347	346	394	339	301	336	209	43
그룹 A (클로티아니딘)	462	6	4	3	27	157	174	164	72
그룹 B (클로티아니딘 + PD SACP)	350	2	1	2	2	9	42	28	8
효과 % (미처리 대조군 기준)									
0 일									
미처리 (대조)	처리후*	2 일	5 일	9 일	13 일	16 일	19 일	24 일	
그룹 A (클로티아니딘)		98%	99%	99%	92%	48%	48%	21%	0%
그룹 B (클로티아니딘 + PD SACP)		99.5%	99.7%	99.5%	99%	97%	88%	87%	82%

[0181]