



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월28일

(11) 등록번호 10-1578564

(24) 등록일자 2015년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A01N 25/10 (2006.01) A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01) A61L 9/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7004722

(22) 출원일자(국제) 2008년07월25일

심사청구일자 2013년07월23일

(85) 번역문제출일자 2010년03월02일

(65) 공개번호 10-2010-0066473

(43) 공개일자 2010년06월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/059780

(87) 국제공개번호 WO 2009/016112

국제공개일자 2009년02월05일

(30) 우선권주장

07113711.1 2007년08월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP63081112 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

(72) 발명자

페르누아 알렉상드르

독일 68163 만하임 뒤러슈트라쎄 106

라이닝거 하르트무트

독일 67434 노이슈타트 카이저슈툴 10

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

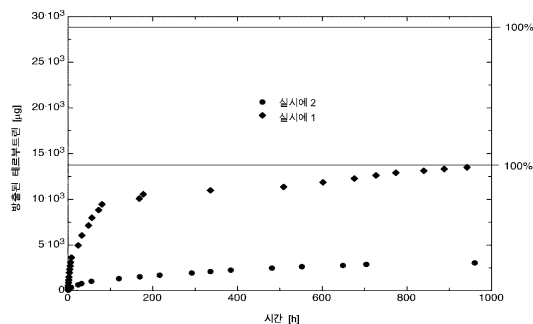
심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 **활성 물질 포함 중합체 네트워크, 이의 제조 방법 및 이의 용도**

### (57) 요약

본 발명은 (메트)아크릴레이트기를 함유하는 올리고머, 임의로 추가 단량체 및 활성 물질로부터 활성 물질 함유 중량체 네트워크를 제조하는 방법, 상기 방법으로부터 얻을 수 있는 중합체 네트워크, 및 다양한 목적, 더욱 구체적으로는 물질의 보호를 위한, 또는 작물 보호에서의 상기 네트워크의 용도에 관한 것이다.

### 대표도 - 도1



(72) 발명자

**블록 제임스**

영국 엔지32 2디더블유 그랜덤 세지브룩 로드 데일  
스토스 코트 1

**큐레쉬 모하메드 쇼엵**

영국 엔지13 8지와이 노팅엄셔 빙햄 메이플 클로즈  
4

**슈미트 한스-베르너**

독일 95444 바이로이트 리스츠슈트라쎄 26

**기자 라이너**

독일 95445 바이로이트 로츠벡슈트라쎄 87

**란프트 마익**

독일 64625 벤샤임-호이슈타텐 바이헤르벡 24

**라푸엔테 세르다 오스카**

독일 68199 만하임 임 젠타이히 9

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

중합성 올리고머 및 활성 물질 및 또한 임의로 추가 단량체 및/또는 보조제를 혼합한 후, 상기 혼합물을 열적 또는 광화학적으로 중합시켜 활성 물질의 지연 방출을 위한 활성 물질 함유 중합체 네트워크를 생성하는 방법으로서, 상기 중합성 혼합물은 하기 성분을 포함하는 것인 방법:

(A) (메트)아크릴레이트기를 함유하고, 평균 물질량  $M_n$ 이 350~5000 g/mol이며, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트의 군에서 선택되는 1 이상의 올리고머 19.9~99.8%(올리고머 분자당 (메트)아크릴레이트기 수의 산술 평균은 2.1~5임)

(B) 올레핀기를 함유하고 물질량  $M_n$ 이 350 g/mol 미만인 1 이상의 단량체 0~49.8 중량%,

(C) 중합성 혼합물에 가용성인 1 이상의 중합 개시제 0.1~8 중량%

(D) 중합성 혼합물에 분산성이거나 가용성인 1 이상의 활성 물질 0.1~80 중량%, 및

(E) 추가의 보조제 및/또는 첨가제 0~20 중량%

(상기 양은 각 경우에 중합성 혼합물의 모든 성분의 총량을 기준으로 하며 사용된 모든 성분 (A)~(E)의 양은 100%임).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 생성된 중합체 네트워크를 중합 후에 분말로 가공하는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합을 상기 중합성 혼합물을 두께가 10~500  $\mu\text{m}$ 인 필름으로 가공하고 상기 필름을 화학 방사선으로 조사하며 중합 후에 상기 필름을 분쇄하는 것에 의해 광화학적으로 실시하는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합을 현탁 중합 기술에 의해 열적으로 실시하고, 상기 현탁 중합 과정에서 형성되는 중합체 네트워크의 입도는 0.2~50  $\mu\text{m}$ 인 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올리고머의 평균 물질량  $M_n$ 은 400~3000 g/mol인 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 올리고머 분자당 (메트)아크릴레이트기 수의 평균은 2.5~4.5인 것인 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올레핀계 단량체(B)는 (메트)아크릴레이트기 및/또는 비닐 에테르기를 함유하는 단량체인 것인 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀기를 함유하는 상기 단량체(B)는 1~3개의 올레핀기를 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 이상의 활성 물질은 살생제, 제초제, 담체 물질 및/또는 냄새 물질로 구성된 군으로부터 선택되는 활성 물질인 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 2 이상의 상이한 활성 물질을 사용하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 활성 물질의 지연 방출을 위한 활성 물질 포함 중합체 네트워크.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 활성 물질은 살생제인 것인 활성 물질 포함 네트워크.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 상기 활성 물질은 작물 보호제인 것인 활성 물질 포함 네트워크.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 상기 활성 물질은 제초제인 것인 활성 물질 포함 네트워크.

**청구항 15**

제11항에 있어서, 상기 활성 물질은 담체 물질 및/또는 냄새 물질인 것인 활성 물질 포함 네트워크.

**청구항 16**

제12항에 따른 활성 물질 포함 중합체 네트워크를 사용하여 공업용 재료, 필름, 페인트 및 분산액을 보호하는 방법.

**청구항 17**

제13항에 따른 활성 물질 포함 중합체 네트워크를 사용하여 작물을 보호하는 방법.

**청구항 18**

제14항에 따른 활성 물질 포함 중합체 네트워크를 사용하여 식물 성장을 제어하는 방법.

**청구항 19**

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 각 경우에 2 이상의 상이한 중합체 네트워크의 조합을 사용하고, 상기 중합체 네트워크는 각각 상이한 활성 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (메트)아크릴레이트기를 함유하는 올리고머, 임의로 추가 단량체 및 활성 물질로부터 활성 물질 포함 중합체 네트워크를 제조하는 방법, 그 방법에 의해 얻을 수 있는 중합체 네트워크, 및 다양한 목적을 위한, 더욱 구체적으로는 물질 보호를 위한 또는 작물 보호에서의 상기 네트워크의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 물질이 사용되는 많은 용도에서, 사용된 활성 물질이 단지 상대적으로 낮은 농도로 시스템 내에 존재하여 원치 않는 부작용을 피하나, 이러한 낮은 농도는 상대적으로 긴 시간에 걸쳐 신뢰적으로 유지되는 것이 바람직하다. 이의 예로는 페인트, 필름 또는 다른 물질의 보존제로서 사용되고 항상 최소 효과 농도로만 시스템 내에 존재해야 하는 살생제를 포함할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 시스템 내 활성 물질의 지연 방출은 실시하는 시스템이 필요하다.

[0003] 활성 물질의 방출을 지연하기 위해서, 활성 물질을 캡슐화시키는 것이 알려져 있다. WO 90/02655, WO 2004/000953 또는 EP 1 460 089 A1에 의해 예로서 개시된 바와 같이 활성 물질은, 예를 들어 마이크로캡슐에 동봉될 수 있다(코어-셸 캡슐화). 그러나, 이러한 기법에 의해 장기간에 걸쳐 한정된 속도로 방출되는 것은 불가능하며, 이는 상기 활성 물질이 캡슐이 붕괴되자마자 바로 방출되기 때문이다.

[0004] 더욱이, 활성 물질을 그 활성 물질이 지연되어 전달되는 중합체 네트워크에 포함시키는 것이 알려져 있다. 이 기법은 매트릭스 캡슐화로서 알려져 있다.

[0005] US 3,220,960에는 낮은 가교 정도와 물 20~97%를 보유하는 친수성 공중합체를 포함하는 성형 물품이 개시되어 있다. 가교된 공중합체의 주성분은 모노올레핀계 단량체, 특히 (메트)아크릴산 에스테르이고, 또한 제2 성분으로는 2 이상의 (메트)아크릴산기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르가 있다. 예를 들어 물에 약물, 예컨대 살균 물질을 용해시킬 수 있다. 히드로겔 성형물품을 보호하는 것이 바람직한 상기 매질에 첨가할 수 있다.

[0006] DE 25 28 068 C2에는 활성 물질을 포함하는 공중합체의 수불용성 친수성 겔이 개시되어 있다. 상기 공중합체는 분자량이 400~8000 g/mol이고 각 경우에 2개의 말단 올레핀기를 함유하는 소수성 마크로머 10~70 중량%, 및 수용성 모노올레핀계 단량체 30~90 중량%를 적절한 경우 수불용성 단량체와의 혼합물로 포함한다. 상기 활성 물질은 이를 중합 전에 단량체 혼합물에 용해시키거나 겔이 이를 상기 겔이 생성된 후에 흡수하도록 허용하여 겔에 수용한다. 상기 예는 상기 활성 물질의 90%의 방출 시간이 상기 활성 물질의 특성에 따라 30~300 시간임을 기술한다. 많은 용도에서, 이는 너무 빠르다.

[0007] 본 발명의 목적은 활성 물질을 방출하는 데 더욱 많은 지연을 달성할 수 있는 개선된 중합체 네트워크를 제공하는 것이었다. 상기 구조는 상이한 활성 물질을 사용하는 데 및 소정의 방출 속도에 매우 단순하게 적용되어야 한다. 더욱이, 활성 물질은 네트워크의 이의 포함의 결과로서 변화되지 않아야 한다.

### 발명의 내용

[0008] 따라서, 중합성 올리고머 및 활성 물질 및 또한 임의로 추가 단량체 및/또는 보조제를 혼합한 후, 상기 혼합물을 열적 또는 광화학적으로 중합시켜 활성 물질 함유 중합체 네트워크를 생성하는 방법으로서, 상기 중합성 혼합물은 하기 성분을 포함하는 것인 방법을 발견하였다:

[0009] (A) (메트)아크릴레이트기를 함유하고, 평균 물질량  $M_n$ 이 350~5000 g/mol이며, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트의 군에서 선택되는 1 이상의 올리고머 19.9~99.8 중량%(올리고머 분자당 (메트)아크릴레이트기 수의 산술 평균은 2.1~5임)

[0010] (B) 올레핀기를 함유하고 물질량  $M_n$ 이 350 g/mol 미만인 1 이상의 단량체 0~49.8 중량%,

[0011] (C) 광중합성 혼합물에 가용성인 1 이상의 중합 개시제 0.1~8 중량%

[0012] (D) 광중합성 혼합물에 분산성이거나 가용성인 1 이상의 활성 물질 0.1~80 중량%, 및

[0013] (E) 추가의 보조제 및/또는 첨가제 0~20 중량%

[0014] (상기 양은 각 경우에 중합성 혼합물의 모든 성분의 총량을 기준으로 하며 사용된 모든 성분 (A)~(E)의 양은 100%임).

[0015] 언급된 방법에 의해 얻을 수 있는 활성 물질 포함 중합체 네트워크가 또한 발견되었다.

[0016] 최종적으로, 공업 물질, 필름, 페인트 및 분산액 보호를 위한 및 또한 작물 보호에서의 언급된 활성 물질 포함 중합체 네트워크의 용도를 발견하였다.

[0017] 본 발명의 세부 사항은 하기와 같다:

### [0018] 올리고머 (A)

[0019] 본 발명의 중합체 네트워크를 구성하는 중합성 혼합물은 (메트)아크릴레이트기를 함유하는 1 이상의 올리고머 (A)를 포함한다.

[0020] 사용되는 올리고머(A)는 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트의 군으로부터 선택되는 1 이상이다. 2 이상의 상이한 올리고머(A)가 또한 사용될 수 있다는 것이 이해되게 된다. 더욱이, 사용되는 올리고머는 또한 언급된 구조적 특징 중 2 이상을 보유할 수 있다. 예를 들어, 에테르, 에폭시 및 우레탄 단위를 함유하는 올리고머가 사용될 수 있다. 따라서, 용어 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리에테르 (메트)아크릴레이트는 또한 각각 폴리에스테르 에테르 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0021] 이러한 종류의 올리고머 및 이의 혼합물은 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 올리고머의 제조 방법은 DE 102 59 673 A1, EP 280 222 A2, EP 686 621 A1 또는 EP 903 363 A1에 개시되어 있다.

[0022] 폴리에테르 (메트)아크릴레이트는 알콕실화 폴리올을 (메트)아크릴산으로 에스테르화시키는 것으로 원칙적으로 알려져 있는 방법으로 얻을 수 있다.

[0023] 알콕실화 폴리올을 폴리올을 알킬렌 산화물과 반응시켜 당업자에게 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다. 실시 가능한 형태를 문헌[Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4<sup>th</sup> edition, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, ed. Heinz Kropf, 6/1a권, 파트 1, 페이지 373~385]에서 확인할 수 있다.

[0024] 사용된 폴리올은 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리올일 수 있다. 바람직하게는 이들은 직쇄형 또는 분지쇄형 방향족 폴리올이다. 일반적으로, 폴리올은 4~50개, 바람직하게는 5~40개, 더욱 바람직하게는 6~30개, 매우 바람직하게는 8~26개의 탄소 원자를 가진다. 적합한 폴리올의 예는 DE 102 59 673 A1, 문단 [0011]~[0026]에 개시되어 있다. 바람직한 폴리올의 예는 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 네오펜틸 글리콜 또는 펜타에리트리톨을 포함하며, 특히 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 바람직하다.

- [0025] 폴리올은 에톡실화, 프로폭실화 또는 혼합되어 에톡실화 및 프로폭실화될 수 있으며; 에톡실화 폴리올이 바람직하다. 알콕실화의 정도는 중합체 네트워크의 소정의 특성에 따라 당업자에 의해 설정될 수 있다. 바람직한 폴리올로는 1~20배, 더욱 바람직하게는 5~20배, 매우 바람직하게는 10~20배, 더욱 특히 12~20배 알콕실화된 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 또는 펜타에리트리톨이 있으며, 상기 언급된 알콕실화도는 각 경우의 평균 알콕실화도와 공지된 방법으로 관련된다.
- [0026] 알콕실화 폴리올을 (메트)아크릴산에 의해 에스테르화시켜 폴리메테르 (메트)아크릴레이트를 산출하는 것은 DE 102 59 674 A1, 문단 [0038]~[0132]에 기술된 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0027] 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트를 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 및 디올, 예컨대 1,4-부탄디올, 및 또한 2 초과 OH 기를 갖는 알콜, 예컨대 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨로부터 출발하여 원칙적으로 알려진 방법으로 폴리에스테르를 제조하여 얻을 수 있다. (메트)아크릴레이트기는 예를 들어 폴리에스테르의 말단 COOH 기를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트와 반응시켜 이롭게 얻을 수 있다.
- [0028] 에폭시 (메트)아크릴레이트는 폴리에폭시드를 (메트)아크릴산과 반응시켜 원칙적으로 공지된 방법으로 얻을 수 있다. 사용될 수 있는 에폭시드 화합물로는 예를 들어 지방족 또는 방향족 폴리올의 글리시딜 에테르를 들 수 있다. 이러한 종류의 생성물은 다수 시판되고 있다. 비스페놀 A, F 또는 B 유형의 폴리글리시딜 화합물, 이의 완전 수소화된 유도체, 및 다가 알콜, 예컨대 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨의 글리시딜 에테르가 특히 바람직하다. 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르 및 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르가 매우 특히 바람직하고, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르가 더욱 특히 바람직하다. 이러한 반응의 세부 사항은 DE 102 59 674 A1, 문단 [0133]~[0143]에 기술되어 있다.
- [0029] 본 발명의 추가 실시양태에서, 에폭시 (메트)아크릴레이트를 폴리메테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산에 의한 전술된 에스테르화의 과정에서, 상기 (메트)아크릴산은 바람직하게는 과량으로 사용된다. 반응 혼합물로부터 과량의 아크릴산을 제거하는 것을 피하기 위해서, 폴리에폭시드를 화학양론적 양으로 첨가하여 에폭시 (메트)아크릴레이트를 형성함으로써 과량의 분획을 용이하게 제거할 수 있다. 완전히 에스테르화된 알콕실화 폴리올 및 에폭시 에스테르뿐만 아니라, 이러한 혼합물은 또한 제 2 성분으로서 추가 생성물, 예컨대 비에스테르화 또는 부분적으로 에스테르화된 알콕실화 폴리올, 및 이의 에폭시드와의 반응 생성물을 포함할 수 있다.
- [0030] 우레탄 (메트)아크릴레이트는 우레탄기 및 (메트)아크릴레이트기 둘 모두를 함유한다. 이들은 원칙적으로 알려진 방법으로 2 이상의 OH 기를 함유하는 화합물을 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 및 또한 추가로 1 이상의 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 얻을 수 있다. 적합한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트로는 예를 들어 지방족, 방향족 및 지환족 디이소시아네이트, 및 NCO 작용도가 1.8 이상, 바람직하게는 1.8~5, 더욱 바람직하게는 2~4인 폴리이소시아네이트 및 이의 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트 및 우레트디온을 들 수 있다. 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 및 이의 이성질체 혼합물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트, 및 디(이소시아나토시클로헥실)메탄이 바람직하다. 바람직하게 사용될 수 있는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2- 또는 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노(메트)아크릴레이트 및 디(메트)아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 모노(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0031] OH 기를 함유하는 화합물로서, 전술한 폴리에스테르를 사용할 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 에폭시 (메트)아크릴레이트와 폴리메테르 (메트)아크릴레이트의 전술한 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. (메트)아크릴산과의 에스테르화 후에, 에폭시 (메트)아크릴레이트는 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 OH 기를 가지고, 상기 혼합물에 존재하는 불완전하게 에스테르화된 알콕실화 폴리올은 OH 기를 가진다. 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 및 또한 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와의 반응 후에 잔존하는 이소시아네이트기는 모노알콜, 예컨대 메탄올 또는 에탄올과의 반응에 의해 비활성화될 수 있다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 제조와 관련된 추가적인 세부 사항은 DE 102 59 674 A1 문단 [0145]~[0171]에 기술되어 있다.

- [0032] 올리고머(A)는 평균 물질량  $M_n$ 이 350~5000 g/mol이다.  $M_n$ 은 바람직하게는 400~3000 g/mol, 더욱 바람직하게는 500~2000 g/mol, 매우 바람직하게는 600~1500 g/mol이다.
- [0033] 올리고머 분자(A)당 (메트)아크릴레이트기의 수의 산술 평균은 2.1~5이다. 이는 중합성 혼합물에 존재하는 올리고머 분자 모두에 걸친 평균을 의미한다. 상기 평균은 바람직하게는 2.5~4.5, 더욱 바람직하게는 2.8~4.2이다. 결과적으로, 상기 평균이 유지되는 경우 상기 혼합물에 존재하는 이작용성 또는 단일작용성 올리고머가 실질적으로 또한 존재할 수 있다.
- [0034] 원칙적으로 가능한 올리고머(A) 중에서, 당업자는 중합체 네트워크의 소정의 특성에 따라 적절한 선택을 하게 된다.
- [0035] 중합성 혼합물에서 함께 사용되는 올리고머(A)의 모든 양은 19.9~99.8 중량%, 바람직하게는 45~98 중량%, 더욱 바람직하게는 50~96 중량%, 매우 바람직하게는 55~95 중량%이다.
- [0036] 단량체 (B)
- [0037] 올리고머(A) 이외에, 임의로 올레핀기를 함유하고 물질량이 350 g/mol 미만인 단량체(B)를 추가로 사용하는 것이 가능하다. 상기 물질량은 300 g/mol 미만인 것이 바람직하다. 이러한 종류의 단량체는 당업자에 의해 사용되어 중합체 네트워크의 특성, 예컨대 네트워크 밀도 또는 네트워크 극성 상에 바람직한 영향을 미치게 할 수 있다.
- [0038] 상기 단량체는 1~3개의 올레핀기를 가진다. 상기 올레핀기는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기 및/또는 비닐에테르기, 더욱 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기, 매우 바람직하게는 아크릴레이트기이다.
- [0039] 사용될 수 있는 단량체(B)의 예로는  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 (메트)아크릴레이트 또는 20개 이하의 C 원자를 갖는 비닐방향족을 들 수 있다. 예로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 또는 4-tert-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 적합한 비닐방향족 화합물의 예로는 비닐톨루엔,  $\alpha$ -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌 또는 스티렌을 들 수 있다. 이런 종류의 상대적으로 비극성인 단량체(B)에 의해, 극성이 감소된 네트워크를 얻을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 한 변경예에서, 추가 작용기를 가지는 단량체를 사용할 수 있다. 적합하게 선택된 기를 이용하여, 2차 상호작용, 예컨대 네트워크와 활성 물질 사이에서 목표로 하는 방식으로 수소 결합의 형성을 촉진할 수 있고, 이로써 활성 물질의 방출 속도를 제어할 수 있다. 상대적으로 극성인 네트워크는 OH 치환된  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 폴리알킬렌 옥시드 단위, 더욱 특히 폴리에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 (메트)아크릴레이트인 단량체(B)에 의해 얻을 수 있다. 예로는 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0041] 추가 단량체(B)의 예로는 트리메틸올프로판의 트리(메트)아크릴산 에스테르, 펜타에리트리톨의 테트라(메트)아크릴산 에스테르, 및 이의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 유도체 및 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-에탄디올, 1,3- 또는 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올의 디(메트)아크릴산 에스테르를 들 수 있다. 또한, 예를 들어 COOH 기를 함유하는 단량체(B)를 이용하는 것이 가능하다.
- [0042] 바람직한 단량체(B)의 예로는 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 및 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르를 들 수 있다.
- [0043] 중합성 혼합물에서 함께 사용되는 단량체(B)의 모든 양은 0~49.8 중량%, 바람직하게는 5~45 중량%, 더욱 바람직하게는 10~40 중량%, 매우 바람직하게는 20~40 중량%이다.
- [0044] 일반적인 규칙으로서, 단량체(B)의 양은 존재하는 경우 그 단량체(B)의 양이 올리고머(A) 및 단량체(B)의 총량을 기준으로 50 중량% 이하, 바람직하게는 45 중량% 이하가 되도록 한다.
- [0045] 중합 개시제 (C)
- [0046] 상기 중합성 혼합물은 광중합성 혼합물에 가용성인 1 이상의 중합 개시제를 추가로 포함한다. 상기 해당 개시제는 광화학적 및 열적 둘 모두로 활성인 중합 개시제일 수 있으며, 이는 소정의 중합 기법에 따라 당업자가 선택할 수 있다.
- [0047] 사용될 수 있는 광개시제의 예로는 모노- 또는 비스아실포스핀 산화물, 벤조페논 또는 히드록시아세토폰, 이



의 유도체 또는 이들 광개시제의 혼합물을 들 수 있다. 특정 예는 DE 102 59 673 A1 문단 [0179]~[0184]에 제시되어 있다. 상기 광개시제는 공지된 방법으로 및 사용되는 방사선의 특성에 따라 당업자에 의해 선택된다.

[0048] 사용될 수 있는 열적 개시제는 원칙적으로 당업자에게 공지된 개시제이며, 단 이의 열적 안정성은 개시제가 조기 항복(premature breakdown)을 거치지 않도록 존재해야 한다. 예로는 디벤질 과산화물, tert-부틸 퍼옥토에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트 또는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)을 들 수 있다.

[0049] 중합 개시제의 양은 중합성 혼합물의 모든 성분의 양을 기준으로 0.1~8 중량%, 바람직하게는 1~6 중량%, 더욱 바람직하게는 2~5 중량%이다.

[0050] 활성 물질 (D)

[0051] 상기 중합성 혼합물은 1 이상의 활성 물질(D)을 추가로 포함한다.

[0052] 용어 '활성 물질'은 전형적으로 유기체에 효과 또는 반응을 일으키는 물질을 포괄하는 것으로 당업자에게 이해된다. 예로는 작물 보호제, 약물, 살생제, 소독제, 담체 물질 화합물 또는 방향제 및 향미제를 들 수 있다. 본 발명에서 용어 '활성 물질'은 더욱 포괄적인 의미로 사용되고 무생물 계에서 임의의 효과 또는 반응을 일으키는 물질을 포함하는 것으로 의도된다. 이러한 물질의 예로는 염료 또는 라벨링 화합물을 들 수 있다.

[0053] 활성 물질(D)은 광중합성 혼합물에서 가용성이거나 적어도 분산성이며, 바람직하게는 혼합물에 가용성이거나 한 다. 당업자에게, 광중합성 혼합물, 더욱 바람직하게는 올리고머(A), 임의로 단량체(B)의 성질에 따라 가용성이 다르게 된다는 것이 자명하다. 한 올리고머에서 우수한 가용성을 보유하는 활성 물질은 또다른 올리고머에서 덜 우수한 가용성을 보유할 수 있다. 상기 가용성은 특정 소정의 농도에 대해서 중합성 혼합물에 용해하기에 적어도 충분히 높아야 한다. 당업자는 활성 물질에 따라 올리고머(A) 및 단량체(B)에 대한 적절한 선택을 하게 된다.

[0054] 더욱이, 중합 반응 과정에서, 활성 물질은 가능한 네트워크와 반응하여 네트워크 성분과 화학적 결합을 형성하지 않아, 활성 물질의 방출에 손상을 주지 않아야 한다. 더욱 구체적으로, 이는 그 자체가 어떠한 올레핀계 중합성 기도 포함하지 않아야 한다.

[0055] 가용성 보조제가 바람직하지만, 이는 보조제(D)가 중합성 혼합물에 분산될 수 있는 경우에 본 발명의 실시예 중 분하며, 분산도는 원칙적으로 공지된 방법으로 해당 보조제, 더욱 구체적으로는 해당 계면활성 물질에 의해 증대될 수 있다.

[0056] 중합성 혼합물에 함께 사용되는 모든 활성 물질(D)의 양은 0.1~80 중량%, 바람직하게는 1~30 중량%, 더욱 바람직하게는 2~10 중량%, 매우 바람직하게는 3~8 중량%이다.

[0057] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 활성 물질은 살생제이다. 상기 해당 살생제는 임의의 종류의 살생 작용 물질, 예컨대 살균제, 살진균제, 제초제, 살충제, 살조제, 살비제, 살미생물제(microbicide), 살연체동물제, 살선충제, 살서제 또는 살바이러스제일 수 있다.

[0058] 상기 살균제는, 예를 들어 켄 내 또는 용기 내 보전용 살생제일 수 있으며, 더욱 특히는 처음 개봉 후 용기의 물딩 및/또는 손상을 방지하려는 의도이다. 보호용 물질의 예로는, 더욱 구체적으로 팩킹된 에멀션 페인트 또는 바니쉬를 들 수 있다.

[0059] 상기 살생제는 또한 필름 보존용 발생제일 수 있으며, 물드, 박테리아 및/또는 조류에 의한 코팅 필름의 침입을 방지하려는 의도이다.

[0060] 적합한 살생제의 예로는 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 2-메틸이소티아졸린-3-온, 브로노폴, 아연 피리티온, N2-tert-부틸-N4-에틸-6-메틸티오-1,3,5-트리아진-2,4-디아민 (테르부트린), 3-요오도-2-프로피닐부틸 카르바메이트 및 이소티아졸리논 유도체, 예컨대 메틸이소티아졸리논, 옥틸이소티아졸리논, 디클로르옥틸이소티아졸리논 또는 벤즈이소티아졸리논을 들 수 있다.

[0061] 추가적인 예로는 작물 보호에 사용될 수 있는 살생 작용제를 들 수 있다. 예로는 살진균제, 예컨대 펜프로피모르프, 에폭시코나졸 또는 디티아논, 또는 제초제, 예컨대 디캄바, 이마자피르, 이마자목스, 이마자픽, 메타자클로르, 사플루페나실 또는 테르부트린을 들 수 있다.

[0062] 상기 화합물은 바람직하게는 제초제, 예컨대 N2-tert-부틸-N4-에틸-6-메틸티오-1,3,5-트리아진-2,4-디아민 (테르부트린)일 수 있다.

- [0063] 본 발명의 더욱 바람직한 실시양태에서, 활성 물질은 담체 물질 또는 냄새 물질, 특히 페로몬, 특히 작용 보호 용도의 페로몬이다. 페로몬의 예로는 (Z)-도덱-9-에닐 아세테이트가 있다. 이는, 예를 들어 집성(aggregation) (나무좀 덩) 또는 방향상실(유럽 포도 송이 나방)에 사용될 수 있다.
- [0064] 상이한 활성 물질의 혼합물을 또한 사용할 수 있다는 것이 이해되게 된다. 당업자는 소정의 말단 용도에 따라 활성 물질을 적합하게 선택하게 된다.
- [0065] 보조제 및 첨가제 (E)
- [0066] 중합성 혼합물은 또한 추가 보조제 및/또는 첨가제 (E)를 0~20 중량% 포함할 수 있다. 이러한 방식에서, 말단 용도에 따라 중합체 네트워크의 특성을 상응하여 조절할 수 있다.
- [0067] 해당 보조제 및/또는 첨가제로는, 예를 들어 산화 억제제, UV 안정화제, 활성화제, 충전제, 안료, 염료, 탈기제, 광택제, 정전기방지제, 난연제, 증점제, 요변성 부여제, 흐름 제어 보조제, 결합제, 소포제 또는 계면 활성 물질이 있을 수 있다.
- [0068] UV 안정화제로는, 예를 들어 옥사닐리드, 트리아진 및 벤조트리아졸 및 벤조페논이 있을 수 있다. 이는 단독으로 또는 적합한 자유 라디칼 스캐빈저와 함께 사용할 수 있으며, 이의 예로는 입체 장애 아민, 예컨대 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,6-디-tert-부틸피페리딘 또는 이의 유도체가 있으며, 예로는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트가 있다.
- [0069] 추가 보조제 및/또는 첨가제 (E)의 양은 바람직하게는 0~15 중량%, 더욱 바람직하게는 0~10%, 매우 바람직하게는 0~5 중량%이다.
- [0070] 중합체 네트워크의 제조
- [0071] 중합체 네트워크는 바람직하게는 중합 제형의 광화학적으로 또는 열적으로 활성화되는 자유 라디칼 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0072] 이러한 목적으로 성분 (A), (C), (D) 및 임의의 (B) 및 (E)는 우선 서로 혼합된다. 혼합은 전형적인 혼합 어셈블리, 예컨대 단순 롤 혼합기(simple roll mixer)에 의해 실시할 수 있다. 중합 개시제는 소정의 중합 기법에 따라 선택한다. 중합이 열적으로 실시되는 경우, 혼합시 온도가 상기 개시제의 10 시간 반감기 10 시간- $t_{1/2}$ 의 온도 이하로 머무는 것을 확보해야 한다. 80℃ 이상의 T(10 시간- $t_{1/2}$ )가 적절한 것으로 확인되었다.
- [0073] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 제조는 광화학적으로 실시한다. 이러한 목적의 중합성 조성물은 예를 들어 적합한 기재, 예컨대 유리 상에 나이트코팅에 의해 얇은 필름으로 가공되는 것이 일반적이다. 상기 필름의 두께에 대한 제한은 없다. 이는 두께가 5 mm 이하, 일반적으로 2 mm 이하인 필름일 수 있다. 필름의 두께는 10~500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20~350  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 30~250  $\mu\text{m}$ , 매우 바람직하게는 50~200  $\mu\text{m}$ 인 것인 적합한 것으로 확인되었다.
- [0074] 이후, 상기 필름은 중합을 위해 적합한 방사선원으로 조사될 수 있다. 방사선 경화는 UV 또는 UV/VIS 방사선으로의 노출에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 이용되는 방사선원의 예로는 고압 수은 증기 램프, 레이저, 펄스 램프(회중전동), 할로겐 램프 또는 엑시머 발광체를 들 수 있다. 2 이상의 방사선원을 경화에 사용할 수 있으며, 이는 각각 상이한 파장 범위를 발산할 수 있다는 것이 이해되게 된다.
- [0075] 조사는 또한 적절한 경우 산소의 부재 하에, 예컨대 불활성 기체 분위기 하에서 실시할 수 있다. 적합한 불활성 기체로는 더욱 특히 질소, 회가스 또는 이산화탄소를 들 수 있다.
- [0076] 가교 후, 중합된 필름을 기재로부터 제거할 수 있다. 이는 그대로 사용할 수 있거나, 중합후 분쇄하여 칩을 형성할 수 있거나, 분말로 그라인딩할 수 있다. 얻어지는 입자는 직경, 예를 들어 5~100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10~60  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 본 발명은 이에 대한 제약은 없다. 또한 중합된 필름을 기재와 함께 사용하거나, 상기 필름을 기재와 함께 분쇄할 수 있다.
- [0077] 열적 중합은 상기 광화학적 중합에서와 같은 방법으로 필름을 충분한 온도로 가열하여 실시할 수 있으며, 또한 열적 중합을 위한 필름은 500  $\mu\text{m}$ 보다 두꺼울 수 있다.
- [0078] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 열적 중합은 현탁 중합(또한 비드 중합이라 일컬음)으로서 실시한다. 이러한 경우, 중합체 네트워크는 미세한 중합체 입자의 형태로 얻어진다. 현탁 중합의 기법은 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, E 20권, 페이지 1149]에 기술되어 있다. 특히 균일한 입도 분

포를 보유하는 생성물의 제조 방법이 EP 046 535 및 WO 02/24755에 개시되어 있다.

- [0079] 현탁 중합의 경우에, 중합성 혼합물은 적합한 분산 어셈블리에 의해 물에 우선 현탁된다. 이와 관련하여, 소량의 적합한 계면활성 물질, 예컨대 SDS를 상기 수성상에 첨가하는 것이 적합한 것으로 확인되었다. 이후, 현탁된 입자는 혼합물 전체를 예를 들어 80~100℃로 가열하여 중합시키며; 특정 경우에, 분산 조작에 의해 유입되는 열은 그 자체로 충분할 수 있다. 상기 입자의 크기는 분산 조작의 밀도를 통해 및 계면활성 물질 함량을 통해 조절할 수 있다. 상기 입자는 구형, 타원형, 연장형(elongated), 평면 또는 불규칙 형태일 수 있다. 바람직한 입자의 크기는 0.2~50  $\mu\text{m}$ 이다. 비구형 입자의 경우, 상기 도형은 각 경우에 가장 긴 축을 참조한다.
- [0080] 활성 물질 포함 중합체 네트워크의 특성 및 용도
- [0081] 활성 물질(D)을 포함하는 중합체 네트워크는 상기 네트워크를 상기 활성 물질이 그 효과를 나타내는 시스템과 접촉시켜 사용할 수 있다. 이는, 예를 들어 온전한 필름을 상기 시스템과 접촉시켜, 또는 분쇄된 물질, 예컨대 분말을 예를 들어 상기 시스템과 접촉시켜 실시할 수 있다.
- [0082] 상기 활성 물질(D)는 비공유성 상호작용에 의해 실질적으로 상기 네트워크에 결합된다. 상기 활성 물질의 네트워크로의 결합의 결과로서, 상기 활성 물질은 한편 매우 지연되는 속도로만 상기 시스템에 전달된다. 더욱이, 상기 네트워크 중 활성 물질은 환경적인 영향으로부터 보호되며, 그 결과로서 이는 전혀 감퇴되지 않거나 적어도 상당히 지연되어 감퇴된다. 상기 네트워크는 수용성이 아니며, 그 결과로서 수용성 활성 물질이 또한 수성 환경에서 고정될 수 있다.
- [0083] 상기 활성 물질의 방출 속도는 화학적 및 물리적 파라미터에 의해 제어될 수 있다. 제어를 위한 화학적 및 물리적 파라미터로는 활성 물질과 네트워크와의 비공유 상호작용 및 네트워크 밀도 및 상기 네트워크의 팽창(swelling)을 들 수 있다. 상대적으로 대량의 (메트)아크릴레이트기(예를 들어, 3 이상)를 보유하는 올리고머(A) 및/또는 단량체(B)를 이용하여 네트워크 밀도를 증가시키는 것은 상기 활성 물질의 방출을 지연시키는 일반적인 효과는 보유한다. 자연적으로, 상기 방출은 저온에서보다 고온에서 신속하다.
- [0084] 활성 물질로서 살생제를 포함하는 중합체 네트워크는, 예를 들어 농업 물질을 보호하는 데, 더욱 구체적으로는 미생물에 의한 침입으로부터 물질을 보호하는 데 사용될 수 있다.
- [0085] 농업 물질의 예로는 바람직하게는 액체 농업 물질, 더욱 구체적으로는 코팅 물질, 페인트, 함침 물질, 바니쉬, 색 또는 프린팅 잉크, 예컨대 플렉소그래피 잉크 또는 잉크젯 잉크, 분산액, 예컨대 아크릴레이트 또는 스티렌-아크릴레이트 분산액, 및 또한 예를 들어 벽면 페인트, 표면 코팅 또는 식물 보조제로서 사용하기 위한 상기 분산액의 제형을 들 수 있다. 추가 예는 폴리우레탄 분산액, 및 목재, 종이 또는 플라스틱 상의 코팅용의 깨끗한 바니쉬를 생성하기 위한 이의 용도를 포함한다. 상기 물질은 또한 건축 분야에서의 생성물, 예컨대 석공의 플라스틱일 수 있다.
- [0086] 상기 농업 물질은 페인트 및/또는 분산액일 수 있다. 이는 바람직하게는 수계 농업 물질, 예컨대 수분산액 또는 수성 페인트일 수 있다. 임의의 코팅 물질의 필름이 더욱 바람직하다.
- [0087] 활성 물질을 포함하는 중합체 네트워크는, 예를 들어 상기 네트워크로부터 형성된 분말 또는 입자를 농업 물질과, 더욱 구체적으로는 페인트 및/또는 분산액과 혼합하여 사용할 수 있다. 이는 바람직하게는 생성물이 적합한 패키징으로 현탁되기 전 또는 후에 실시할 수 있다. 이러한 방식에서, 농업 물질은 장기 보관에서도 보호된다. 코팅 물질, 더욱 구체적으로는 페인트 및/또는 분산액의 도포 후에, 생성된 필름이 또한 보호된다.
- [0088] 활성 물질, 더욱 구체적으로는 사용되는 살생제의 특성은 보호하려는 물질의 특성 및/또는 상기 물질이 사용되는 환경에 따라 유도된다. 따라서, 예를 들어 수중 코팅용 코팅 물질, 및 이를 이용하여 도포된 필름은 조류 침입에 대해서 특히 잘 보호되어야 한다. 당업자는 소정의 특정 최종 용도에 특히 적합한 활성 물질을 인지하고 있다.
- [0089] 소정의 용도에 따라, 2 이상의 상이한 활성 물질을 조합하여 사용하는 것이 가능하다. 이는 상기 네트워크를 생성할 때 2 이상의 활성 물질을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 특히 바람직한 한 실시양태에서 2 이상의 상이한 중합체 네트워크의 조합이 사용될 수 있으며, 상기 중합체 네트워크는 각각 상이한 활성 물질을 포함한다. 이러한 경우, 중합체 네트워크 각각은 활성 물질의 방출 속도가 각 경우에 동일한 방식으로 상기 활성 물질에 맞춰 조절될 수 있다. 이러한 경우, 시스템 중 활성 물질들 모두의 일정 비율이 확보된다.

- [0091] 본 발명의 더욱 바람직한 실시양태에서, 활성 물질은 작물 보호제, 예컨대 살충제 또는 제초제일 수 있다. 이러한 종류의 중합체 네트워크는 작물 보호용으로 사용될 수 있다.
- [0092] 한 바람직한 작물 보호 용도에서, 활성 물질은 제초제이다. 최적의 활성을 위해, 제초제는 토양을 너무 깊에 침투해서는 안되며, 대신 지반의 최상 지층에 잔존해야 한다. 이의 입도 및 수불용성으로 인해, 중합체 네트워크의 입자는 지표면에 잔존하거나, 적어도 보다 깊은 지층으로의 이의 침투는 매우 지연된다. 이는 표면 및 최상 지반 지층에서의 활성 물질의 효과적인 농도를 확보한다.
- [0093] 본 발명의 네트워크는 작물 보호 활성 물질의 특히 강한 지연을 제공한다. 따라서, 네트워크는 보호하려는 지역을 재처리하여야 하는 시간의 간격을 매우 증가시켜 장기 적용에 특히 적합하다. 이러한 적용의 예로는 임업, 도상(track bed) 및 레인 제방의 처리 또는 고전압선 하의 지면 처리를 들 수 있다.
- [0094] 더욱이, 본 발명의 네트워크는, 예를 들어 선체의 처리를 위한 방오 페인트 또는 코팅의 성분으로서 적합하다.
- [0095] 하기 예는 본 발명을 더욱 상세하게 예시하려는 의도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0096] 사용된 출발 물질
- [0097] 우레탄 아크릴레이트 (A1)의 제조
- [0098] 사용된 우레탄 아크릴레이트는 DE 102 59 673 A1, 페이지 16으로부터의 지침에 따른 우레탄 아크릴레이트 B1이었다. 평균 물질량  $M_n$ 은 약 1100 g/mol이고 평균 아크릴레이트 작용도는 약 3.4이다.
- [0099] 폴리에스테르 아크릴레이트 (A2)의 제조
- [0100] 폴리에스테르 아크릴레이트 (A2)의 제조는 EP 686 621 A1, 페이지 5/6의 실시예에 따라 제조하였다. 평균 물질량  $M_n$ 는 약 650 g/mol이고 평균 아크릴레이트 작용도는 약 4.0이다.
- [0101] 폴리에스테르 아크릴레이트 (A3)의 제조
- [0102] 폴리에스테르 아크릴레이트 (A3)의 제조는 EP 0126341 A1의 실시예 8에 따라 실시하였다. 평균 물질량  $M_n$ 는 약 1100 g/mol이고 평균 아크릴레이트 작용도는 약 2.6이다.
- [0103] 폴리에테르 아크릴레이트 (A4)의 제조
- [0104] 트리메틸올프로판을 우선 전형적인 방법에 의해 에톡실화시켰다(에톡실화의 평균 정도 약 3.5). 이어서, 얻은 에톡실화된 트리메틸올프로판을 아크릴산에 의해 완전히 에스테르화시켰다.
- [0105] 평균 물질량  $M_n$ 는 약 450 g/mol이고 평균 아크릴레이트 작용도는 약 3.0이다.
- [0106] 에폭시 아크릴레이트 (A5)의 제조
- [0107] 에폭시 아크릴레이트 (A5)의 제조는 EP 921 168 A1의 실시예 1a에 따라 실시하였다. 평균 물질량  $M_n$ 는 약 510 g/mol이고 평균 아크릴레이트 작용도는 약 2.4이다.
- [0108] 활성 물질
- [0109] 사용된 활성 물질(D)는 하기와 같다:
- [0110] D1 테르부트린(N2-tert-부틸-N4-에틸-6-메틸티오-1,3,5-트리아진-2,4-디아민, 살초제/제초제)
- [0111] D2 디캄바 (3,6-디클로로-2-메톡시벤조산, 제초제)
- [0112] D3 페로몬
- [0113] 테르부트린의 우레탄 아크릴레이트(A1)에서의 용해도는 8~10 중량%이고, 폴리에테르 아크릴레이트(A2)에서의 용해도는 16~18 중량%이며, 물에서의 용해도는 약 20 mg/l였다.
- [0114] 광개시제
- [0115] 사용된 광개시제는 2,2-디메톡시시-1,2-디페닐에탄-1-온이었다.

[0116] 실시예 1~6

[0117] 활성 물질 포함 중합체 네트워크의 광화학적 제조:

[0118] 올리고머 (A), 임의의 단량체 (B), 광개시제 (C), 및 활성 물질 (D) 및 또한 임의로 (E)를 표 1에 명시된 양으로 서로 강하게 물리 혼합기를 이용하여 10~48 시간 동안 혼합하였다. 이후, 독터 블레이드에 의해 유리 플레이트 상에 표 1에 명시된 두께로 필름을 도포하고(실시에 1~3: 200  $\mu\text{m}$ ; 실시에 4: 50  $\mu\text{m}$ ), 상기 필름을 130 W/cm의 강도를 갖는 UV 광에 의해 2회로 매회 약 0.5 초 동안 조사하였다.

[0119] 코팅된 필름을 상기 유리 플레이트로부터 조심하여 제거하였다. 직경 70 mm의 디스크를 상기 필름의 부분에서 편칭하였다. 상기 디스크를 활성 물질 방출에 대한 실험에 사용하였다.

표 1

실시예 No.	올리고머(A)		단량체(B)		비율	광개시제(C)	활성 물질(D)		필름 두께
	유형	양	유형	양	A/B	양	유형	양	[ $\mu\text{m}$ ]
실시예 1	A1	91 g	-		100/0	4 g	D1	5 g	118
실시예 2	A2	91 g	-		100/0	4 g	D1	5 g	125
실시예 3	A3	36.4 g	TMPTA	54.6 g	40/60	4 g	D1	5 g	115
실시예 4	A3	34.4 g	TMPTA	51.6 g	40/60	4 g	D1	10 g	40
실시예 5	A5	71 g	-		100/0	4 g	D2	25 g	233
실시예 6	A2	90 g	-		100/0	4 g	D3	10 g	135
실시된 실험 조성; 각 경우의 모든 양 데이터는 중합성 조성물의 모든 성분의 양을 기준으로 중량%임(TMPTA: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트)									

[0121] 실시예 7

[0122] 분말로의 필름의 가공

[0123] 실시예 4에 따라 얻은 코팅 필름을 우선 유리 플레이트로부터 제거하고, 이 과정에서 이는 이미 다수의 작은 조각으로 파괴되었다. 이후, 상기 조각을 초원심 밀(ZM 100, Retsch)을 이용하여 그라인딩하였다(상기 밀은 드라이 아이스에 의해 앞서 냉각됨). 상기 그라인딩은 제1 그라인드에서 500  $\mu\text{m}$  고리형 스크린을 이용하고 제2 그라인드에서 80  $\mu\text{m}$  고리형 스크린을 이용하여 2회 실시하였다. 약 5  $\mu\text{m}$  및 100  $\mu\text{m}$  크기의 입자를 수득하였다.

[0124] 실시예 8

[0125] 현탁 중합에 의한 활성 물질 포함 중합체 네트워크의 제조

[0126] 현탁 중합을 올리고머(A4)를 이용하여 실시하였다.

[0127] 17.3 g(86.5 중량%)의 올리고머 (A4), 2 g의 테르부트린(10 중량%), 0.6 g(3 중량%)의 디벤조일 퍼옥사이드 및 0.1 g(0.5 중량%)의 1-옥타데칸올의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 암실에서 48 시간 동안 교반하였다. 이후 상기 혼합물을 수중  $\text{NaHPO}_4$ 의 0.5% 농도 용액 200 g에 투입하고 상기 시스템을 분산 어셈블리(Ultra-Turrax T 25, IKA Labortechnik)를 9500 rpm으로 이용하여 물에 분산시키고 0.2 g의 나트륨 도데실 황산염을 추가로 첨가하였다. 상기 혼합물을 우선 80°C로 신속히 가열한 후, 중합이 개시될 때까지 88~92°C에서 천천히 10 분 동안 추가로 가열하였다. 상기 중합 후, 얻은 생성물을 여과에 의해 단리시키고, 세척 및 건조시켰다. 생성된 분말 부스러기를 모르타르에서 조심하여 분쇄하였다. 이로써 크기가 약 50~200 nm인 미세 입자를 산출하였다.

[0128] 얻은 분말을 보호하는 것이 바람직한 매질(예를 들어, 페인트 분산액)에 직접 첨가할 수 있다.

[0129] 시험 결과

[0130] 물과의 접촉 중 활성 물질의 방출을 실시예 1~3 및 5에서 얻은 네트워크 각각에 대해서 측정하였다.

[0131] 이러한 목적으로 상기 얻은 필름 디스크를 완전 탈염수 40 ml를 함유하는 개폐가능한 용기에 실온에서 투입하고, 상기 용기를 폐쇄하며 정해진 시간 동안 실온에서 저장하였다.

[0132] 이후, 상기 디스크를 제거하고, 순수 40 ml를 함유하는 추가 용기에 실온에서 정해진 시간 동안 저장하였다. 이

러한 처리 사이클을 다수 차례 반복하였다.

[0133] 각각의 수중 저장 시, 활성 물질은 방출되었다. 수중에서의 상기 활성 물질 각각의 농도는 디스크 제거 전에 HPLC에 의해 분석하였다.

[0134] 방출량은 표 2에서 각 경우로 요약하였다.

표 2

[0135]

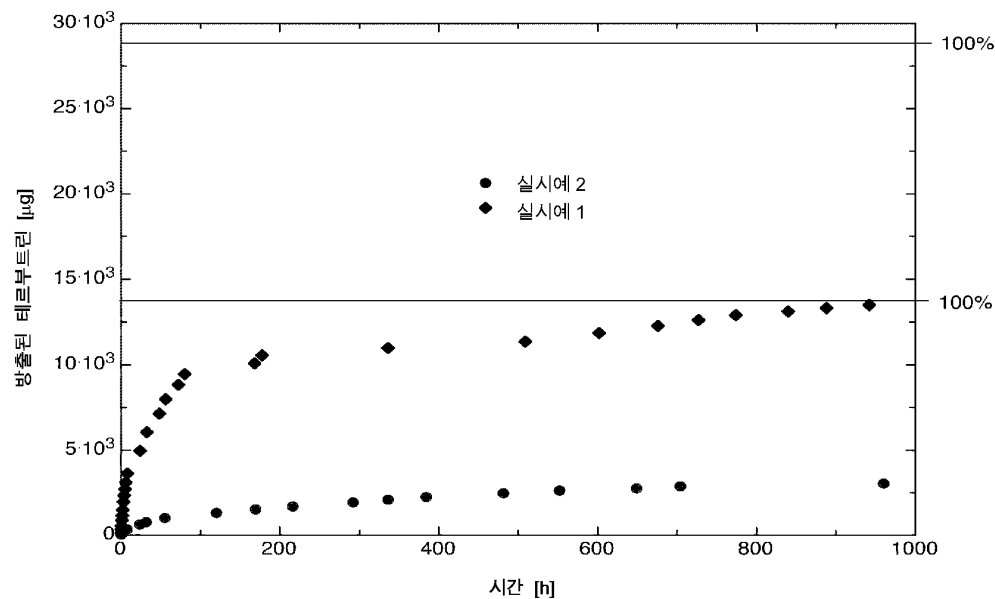
No.	시간 [시]	활성 물질 방출량
실시예 1	290	6.5%
	1010	98%
실시예 2	1133	11%
실시예 3	31	0.6%
실시예 5	192	14%

[0136] 실시예 1 및 실시예 2에 따른 활성 물질 방출의 시간 프로파일은 도 1에 수집하였다.

[0137] 상기 결과는 방출 속도가 중합체 네트워크에 대한 성분을 선택함으로써 매우 효과적으로 제어될 수 있다는 것, 및 방출은 네트워크 구조에 의해 매우 큰 정도로 지연될 수 있다는 것을 나타낸다. 실시예 2에서, 활성 물질의 11%만이 1000 시간 초과 후에도 방출되었다.

## 도면

### 도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

올리고머 19.9~99.8%

【변경후】

올리고머 19.9~99.8 중량%