

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 3 월 26 일 (26.03.2020) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2020/060246 A1

(51) 국제특허분류:

A01N 25/12 (2006.01) A01N 25/08 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01) A01N 25/30 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01) A01N 25/24 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012177

(22) 국제출원일: 2019 년 9 월 19 일 (19.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0113216 2018 년 9 월 20 일 (20.09.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 류기현 (RYOO, Ki Hyun); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 류홍

록 (RYU, Hung Rok); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

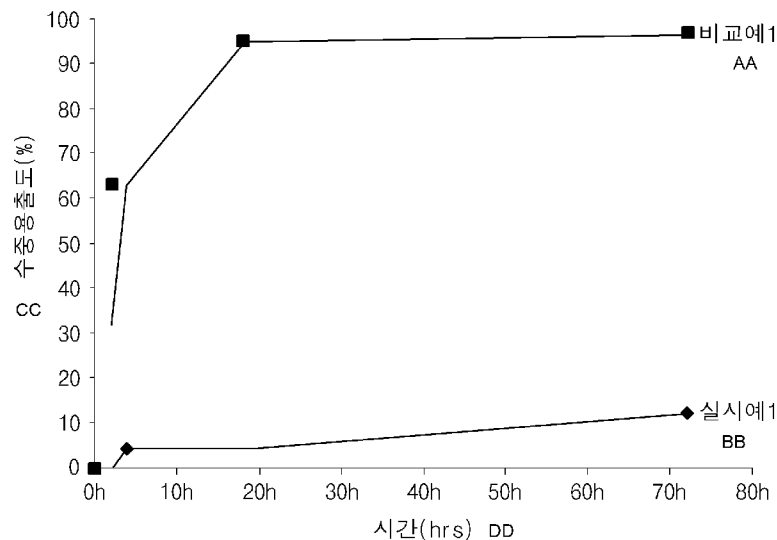
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP
GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층,
Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: CONTROLLED-RELEASE AGROCHEMICAL GRANULES AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법



AA ... Comparative example 1
BB ... Example 1
CC ... Release in water (%)
DD ... Time (hrs)

(57) Abstract: The present invention relates to controlled-release agrochemical granules and preparation method therefor, and provides controlled-release agrochemical granules which cause reduced environmental pollution due to low toxicity and biodegradable properties thereof, can realize a high level of release control, and can be prepared at low cost, and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 저독성 및 생분해성 특
징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있으며, 저비용으로 제조가 가능한 용출 제어
형 농약 입제 및 그의 제조방법을 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/060246 A1



LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
 [2] 본 출원은 2018년 09월 20일자 한국 특허 출원 10-2018-0113216호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 귀농인구가 감소하고, 또 고령화되고 있는 근년의 농업환경에 있어서, 작물의 재배관리에 있어서의 노동력 절약은 매우 시급한 문제가 되었다. 재배관리에 있어서 가장 중요한 작업의 하나인 방제는, 대상이 병해충인 것과 잡초인 것으로 대별할 수 있다. 방제 작업은, 재배기간을 통하여 그 대상 병해·잡초에 유효한 농약을 적시에 살포 및 사용할 필요가 있다. 통상은 수 회에 걸쳐서 살포 및 사용에 의하여 방제 체계를 형성하고 있다.
- [8] 농약 살포 작업은 그 횟수와 약제의 종류가 많기 때문에, 많은 노력을 필요로 한다. 예컨대, 물벼의 경우, 약제로서는 파종 발아기에 종자 소독에 이용하는 약제, 묘 고사병용의 약제, 육묘~이삭 형성기~수확기에 걸친 도열병, 물벼마구미, 멸구류, 문고병 등에 대하여 이용하는 약제가 있고, 잡초에 대해서는, 피, 사초과, 화본과 잡초 등에 대하여 이용하는 제초제가 있다. 이와 같이 방제 작업의 종류와 횟수는 매우 많기 때문에, 노동력 절약화 재배체계 구축의 장애가 되고 있다.
- [9] 이와 같은 현 상황에서, 본 발명자들은, 재배기간 중에 행해왔던 수 회에 걸친 각종 농약의 살포 및 사용을 단 한 번, 그것도 파종 시 혹은 묘의 이식 시에 살포 및 사용하는 것으로 끝낼 수 있는 방제법이, 약제를 이용하는 경우의 이상적 노동력 절약화 방제법이라고 생각하였다.
- [10] 이 방제법을 실현하기 위해서는, 종류가 상이한 농약의 환경 내로의 용출 또는 방출(이하 용출로 표기한다)이 각각 필요한 시기까지 억제되며, 그리고 적절한 시기가 온 시점에서 신속하게 농약 활성 성분의 용출이 개시되며, 또 필요한 기간 중에는 농약 활성 성분의 용출이 지속되는 기능을 갖는 농약 입제가 필요한 것이다.
- [11] 일본 공개특허공보 평6-9303호에 있어서는 고흡수 팽윤성 물질층과 올레핀계 중합체층으로 이루어지는 다층 피막으로 농약 입자를 피복한 피복 농약 입제,

일본 공개특허공보 평6-9304호에 있어서는 알카리 물질층과, 올레핀계 수지 및 알카리 수가용성 중합체와의 혼합물층으로 이루어지는 다층 피막으로 농약 입자를 피복한 피복 농약 입제가 개시되어 있다.

[12] 그러나, 상기 피복 농약 입제들은 용출 억제기간 중에 농약 활성 성분의 용출을 완전히 억제할 수 있는 것은 없었다. 즉, 종래의 농약 입제에는 소정의 용출 억제기간 내에 있어서, 항상 일부 농약 활성 성분의 환경 내로의 용출, 다르게 표현하면, 농약 활성 성분의 누출이 있었다. 그리하여, 파종 혹은 묘의 이식과 동시에 다량의 해당 피복 농약 입제를 사용하는 경우에는 생육장해 (약해)가 발생했다. 따라서, 파종에서 수확에 이르기까지의 재배기간 내에 필요한 농약 활성 성분의 전 량, 혹은 대부분을 함유하는 피복 농약 입제를, 파종 혹은 묘의 이식과 동시에 한번에 사용하는 것은 불가능했다. 이와 같은 이유로, 아직 농약 살포 작업의 대폭적인 노동력 절약화를 달성하기에는 이르지 못하고 있었다.

[13] 즉, 농약이 불완전한 시한 용출기능을 갖는 경우는, 이것을 한번에 사용하려면 약해가 발생하는 위험을 수반하며, 그리하여 현실적으로는 이상적인 노동력 절약화 방제법이 실현되지 못하였다.

[14]

[15] 특히, 농작물 재배에 있어서는, 옛부터 「묘반작 (苗半作)」 이라 말하듯이, 재배의 초기 단계에서의 생육의 양부 (良否)가 작황에 크게 영향을 미치기 때문에, 상기의 위험은 완전히 피할 필요가 있다. 또, 물벼와 같이 통상 1 년작의 작물에 있어서는, 특히 실패는 허용되지 않는다.

[16] 이와 같이, 시한 용출 피복 농약 입제의 용출 억제기능을 향상시키는 기술의 개발, 즉 용출 억제기간에서의 농약 활성 성분의 환경 내로의 누출을 완전히 혹은 최소한으로 저감시키는 기술의 개발이 노동력 절약화 재배법 확립을 위한 과제이다.

[17] 또, 상기 피복 농약 입제는 피복층 형성을 위한 추가 설비가 필요하여 생산 비용이 높은 바, 고도의 용출 제어가 실현된다고 하더라도 경제적 부담이 높아 실용화가 어려울 수 있다.

[18]

[19] 따라서, 본 발명의 발명자들은 상기 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 저비용으로 용출 제어형 농약 입제를 제조할 수 있으면서도, 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있는 용출 제어형 농약 입제를 제공하고자 한다.

[20]

[21] [선행기술문헌]

[22] [특허문헌]

[23] 대한민국 등록특허공보 제10-0399366호 (2003.09.15 공고)

[24] 일본 공개특허공보 특개평6-9303호 (1994.01.18 공개)

[25] 일본 공개특허공보 특개평6-9304호 (1994.01.18 공개)

[26]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[27] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있으며, 저비용으로 제조가 가능한 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

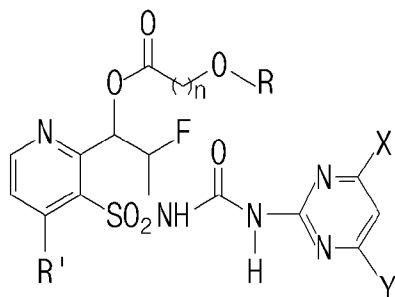
[28]

과제 해결 수단

[29] 본 발명은, 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 포함하는 용출 제어형 농약 입제로서, 상기 농약 활성 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함하고, 상기 천연왁스는 농약 입제 총 중량 대비 2 내지 8 중량% 포함되고, 상기 농약 입제는 1 중량%의 수중 현탁 상태에서 pH 4 내지 6 인 것인 용출 제어형 농약 입제를 제공한다.

[30] [화학식 1]

[31]



[32] 상기 화학식 1에서,

[33] n은 1 내지 3의 정수를 나타내고,

[34] R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

[35] R'은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기이고,

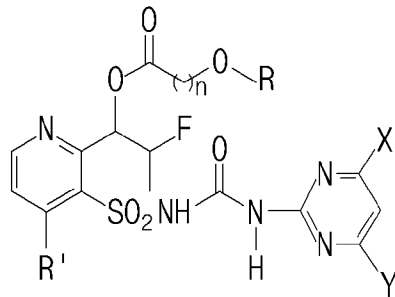
[36] X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기이다.

[37]

[38] 또한, 본 발명은, 1) 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함하는 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 2) 상기 혼합물을 용매에 교반시켜 혼합물 페이스트를 제조하는 단계; 및 3) 상기 혼합물 페이스트를 조립 및 건조시키는 단계를 포함하는 상기 용출 제어형 농약 입제 제조방법을 제공한다.

[39] [화학식 1]

[40]



[41] 상기 화학식 1에서,

[42] n 은 1 내지 3의 정수를 나타내고,[43] R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,[44] R' 은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기이고,[45] X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기이다.

[46] 또한, 본 발명은, 상기 용출 제어형 농약 입체를 사용하는 농작물의 재배방법을 제공한다.

[47]

발명의 효과

[48] 본 발명의 용출 제어형 농약 입체 및 그의 제조방법에 의하면, 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있으며, 저비용으로 용출 제어형 농약 입체의 제조가 가능하다.

[49]

도면의 간단한 설명

[50] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 구체적인 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

[51] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 용출 제어형 농약 입체의 72 시간 후의 수중 용출도(%)를 나타내는 그래프이다.

[52]

발명의 실시를 위한 형태

[53] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[54]

[55] 본 발명은 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있으며, 저비용으로 제조가 가능한 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[56]

[57] 이하, 상기 본 발명의 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다.

[58]

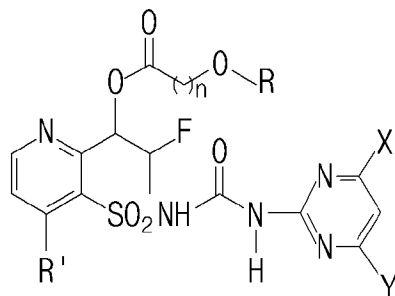
[59] 용출 제어형 농약 입제

[60]

[61] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는, 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 포함할 수 있고, 상기 농약 활성 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함할 수 있고, 상기 천연왁스는 농약 입제 총 중량 대비 2 내지 8 중량% 포함될 수 있고, 상기 농약 입제는 1중량%의 수중 현탁 상태에서 pH 4 내지 6 일 수 있는 것을 특징으로 한다.

[62] [화학식 1]

[63]



[64] 상기 화학식 1에서,

[65] n은 1 내지 3의 정수를 나타낼 수 있고,

[66] R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있으며,

[67] R'은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기일 수 있고,

[68] X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기일 수 있다.

[69]

[70] 이하 본 발명의 용출 제어형 농약 입제의 각 구성 성분 및 용출 제어 기능에 대해 구체적으로 검토한다.

[71]

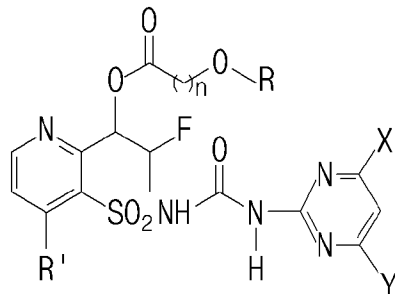
[72] 1) 농약 활성 성분

[73]

[74] 본 발명의 용출 제어형 농약 입체의 농약 활성 성분은 벼 농업에 있어서 발아 전 및/또는 발아 후 처리 제초제로서 유용한 것으로 알려진 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[75] [화학식 1]

[76]



[77] 상기 화학식 1에서,

[78] n 은 1 내지 3의 정수를 나타낼 수 있고,

[79] R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있으며,

[80] R' 은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기일 수 있고,

[81] X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기일 수 있다.

[82]

[83] 구체적으로는, 상기 화학식 1에서, n 은 1 또는 2의 정수일 수 있고, R 은 수소 또는 메틸기일 수 있으며, R' 은 수소, 할로젠기 또는 메틸기일 수 있으며, X 및 Y 는 각각 메톡시기일 수 있다.

[84]

[85] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 1에서, n 은 1 또는 2의 정수일 수 있고, R 은 메틸기일 수 있으며, R' 은 수소, Cl, Br 또는 메틸기일 수 있고, X 및 Y 는 각각 메톡시기일 수 있다.

[86]

[87] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물은 예를 들어,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-메톡시아세톡시- n -프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-하이드록시아세톡시- n -프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-(3-하이드록시프로피온)옥시- n -프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-(3-메톡시프로

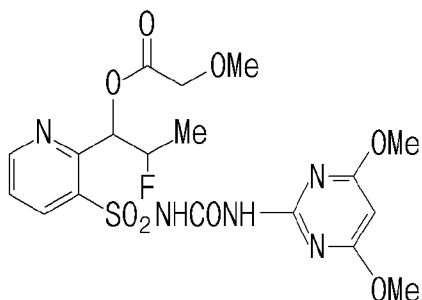
피온)옥시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-메틸-2-(2-플루오로-1-메톡시
 아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-클로로-2-(2-플루오로-1-메톡
 시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드 및
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-브로모-2-(2-플루오로-1-메톡
 시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나
 이상일 수 있다.

[88]

[89] 보다 더 구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아
 화합물은 하기 화학식 2의 화합물[ISO 제안명:
 플루세토설폰(FLUCETOSULFURON)]일 수 있다.

[90] [화학식 2]

[91]



[92]

[93] 상기 플루세토설폰은 벼, 밀, 보리(적정 사용약량: 10~40g a.i./ha) 및
 잔디(적정 사용약량: 50~200g a.i./ha)에 대해 토양 또는 경엽 처리시 이들 작물에
 안전하며, 광엽잡초, 화본과 잡초, 사초과 잡초, 일년생 및 다년생 잡초 등
 광범위한 초종에 살초 효과가 우수한 것으로 알려져 있다.

[94]

[95] 또한, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제를 제제화할 때에, 화학식 1로 표시되는
 피리딘설폰닐우레아 화합물 이외에, 1 또는 2종 이상의 다른 농약 활성 성분을
 임의로 혼합할 수도 있다. 혼합할 수 있는 농약 활성 성분으로서, 일반적인
 제초 활성 성분, 살충 활성 성분, 살균 활성 성분 또는 식물 생육조절 활성
 성분등을 포함할 수 있으며, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[96]

[97] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제를 이용하면, 물에 대한 용해도(25°C)가 100
 ppm 이상, 보다 바람직하게는 500 ppm 이상으로 비교적 높은 농약 활성 성분을
 이용했을 경우에 있어서도, 용출 제어가 가능해진다. 용해도가 비교적 높은 농약
 활성 성분으로서, 구체적으로는, 네오니코티노이드계 화합물을 예시할 수 있고,
 더욱 구체적으로는, 니텐피람, 이미다클로프리드, 아세타미프리드, 티아메톡삼,

크로티아니딘, 티아클로프리드, 또는 디노테프란 등을 바람직하게 예시할 수 있다.

[98]

[99] 한편, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 상기 농약 활성 성분을 농약 입제 총 중량 대비 0.1 내지 0.4 중량%, 보다 구체적으로 0.2 % 내지 0.3 중량% 포함하는 것이 바람직하다.

[100] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제가 농약 활성 성분을 상기 범위 내 함량비로 포함하는 경우, 충분한 방제 효과를 얻을 수 있는 동시에, 농약 활성 성분의 용출 억제를 효과적으로 달성할 수 있다.

[101]

[102] 2) 천연왁스

[103]

[104] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 종래의 농약 입제의 용출 제어 방식과 달리 합성 플라스틱 수지가 아닌 천연왁스를 사용함으로써, 천연왁스의 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어를 실현하는 것을 특징으로 한다.

[105]

[106] 구체적으로, 본 발명에서 사용하는 천연왁스는 녹는점이 70 내지 90 °C, 구체적으로는 75 내지 85 °C 인 것을 특징으로 한다.

[107] 상기 범위의 녹는점을 갖는 천연왁스를 사용하는 경우, 농약 입제의 조립 및 건조 공정에서 발생하는 열에 의해 천연왁스가 녹아 농약 입제 내의 공극을 메꾸어 수중에서의 입제의 붕괴를 제어하여 농약 활성 성분의 용출을 제어할 수 있다.

[108] 만일, 녹는점이 너무 낮다면, 농약 입제의 조립 및 건조 공정에서 발생하는 열에 의해 천연왁스가 변성되거나, 입제 외부로 왁스가 흘러나와 유실되는 문제가 있을 수 있으며 보관과정에서도 환경에 따라서 왁스가 흘러나올 수 있다. 녹는점이 너무 높다면, 농약 입제의 조립 및 건조 공정에서 발생하는 열에 의해 천연왁스가 녹지 않게 되어 용출 제어 기능을 가질 수 없을 수 있다.

[109]

[110] 구체적으로, 본 발명에서 사용 가능한 천연 왁스는 밀랍(Bees Wax), 라놀린(Lanolin; Wool Wax), 고래 왁스 및 우지와 같은 동물성 천연 왁스; 또는 카나우바 왁스(Carnauba wax), 칸텔리라 왁스(Candelilla Wax), Rice Wax 및 목랍(Japanese wax, 木蠟)과 같은 식물성 천연 왁스를 하나 이상 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 열에 대한 안정성 및 녹는점 면에서 카나우바 왁스(Carnauba wax)가 가장 바람직하다. 한편, 카나우바 왁스의 녹는점은 약 80 내지 85 °C이다.

[111]

[112] 또한, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 상기 천연왁스를 농약 입제 총 중량

대비 2 내지 8 중량%, 구체적으로는 3 내지 5 중량% 포함하는 것이 바람직하다.

[113] 상기 범위 미만으로 포함하는 경우, 농약 활성 성분이 비교적 단 기간에 방출해 버려, 약해가 조장될 가능성이 높아지고, 상기 범위를 초과하는 경우, 활성 성분의 방출이 지나치게 억제되어 충분한 유해생물 방제 효과를 얻을 수 없을 수 있다.

[114]

[115] 한편, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 농약 입제 내의 천연왁스 성분이 녹아 입제 표면의 전부 또는 일부에 천연왁스를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있으며, 이 경우 소정의 용출 억제기간 내에 있어서, 일부 농약 활성 성분의 환경 내로의 누출이 더욱 억제되는 이점이 있을 수 있다.

[116]

[117] 3) pH 조절제

[118]

[119] 본 발명의 농약 활성 성분인 화학식 1로 표시되는 피리딘설포닐우레아 화합물은 그 설포아미드기의 수소 원자가 탈리해 이온화하는 성질이 있기 때문에, 산성 조건에서 수용해도가 저하하는 특징을 갖는다.

[120]

[121] 따라서, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 pH 조절제를 더 포함하여 입제의 pH를 조절하여 용출을 제어하는 방식을 채택하였다.

[122]

[123] 구체적으로, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제에 사용되는 pH 조절제는 초산, 구연산, 아스코르브산, 소르빈산, 호박산, 푸마르산, 올레산 및 안식향산과 같은 유기산; 또는 인산, 염산 및 황산과 같은 무기산일 수 있다.

[124]

[125] 보다 구체적으로, 본 발명은 인산을 사용할 수 있으며, 보다 더 구체적으로, 인산은 인산수소이칼륨(K_2HPO_4), 인산이수소칼륨(KH_2PO_4), 인산수소이나트륨(Na_2HPO_4) 및 인산이수소나트륨(NaH_2PO_4)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[126]

[127] 한편, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 상기 pH 조절제를 농약 입제 총 중량 기준 10 내지 25 중량%, 구체적으로는 10 내지 20 중량%, 또는 10 내지 15 중량% 포함하는 것이 바람직하다. pH 조절제를 상기 범위 내 함량비로 포함한 경우, 충분한 방제 효과를 얻을 수 있는 동시에, 농약 활성 성분의 용출 억제를 효과적으로 달성할 수 있다.

[128]

[129] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 상기 pH 조절제를 포함함으로써, 1중량%의 수중 현탁상태에서 pH 4 내지 6, 보다 구체적으로 pH 5 내지 6 인 것을 특징으로 한다.

- [130] 본 발명에서 '1 중량%의 수중 현탁상태'는 용출 제어형 농약 입제 1 중량%가 물 99 중량%에 현탁 상태로 존재하는 현탁액을 의미하는 것이다.
- [131] 1 중량%의 수중 현탁 상태에서의 pH가 상기 범위 미만인 경우, 활성 성분의 방출이 지나치게 억제되어 충분한 유해생물 방제 효과를 얻을 수 없을 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우, 농약 활성 성분이 비교적 단 기간에 방출해 버려, 약해가 조장될 가능성이 높아지는 문제가 있다.
- [132]
- [133] 4) 기타 첨가제
- [134]
- [135] 또한 본 발명에 의한 용출 제어형 농약 입제는 상기 성분들 이외에도 고체 담체, 계면활성제, 용매, 분산제, 습윤제, 증점제, 결합제 또는 에쥬번트 등을 더 포함할 수 있다.
- [136]
- [137] 고체 담체로서 가능한 것은 석영, 점토, 규사, 카올리나이트, 파이로필라이트(pyrophyllite), 텔크, 벤토나이트, 산성 백토, 아타펄자이트, 제올라이트, 규조토 등의 천연 광물류; 탄산 칼슘, 황산 암모늄, 황산 나트륨, 염화 칼륨 등의 무기염류; 합성 규산, 합성 규산염, 전분, 셀룰로스, 식물분말 등의 유기 고체 담체; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐리덴 등의 플라스틱 담체; 요소, 무기 중공체, 플라스틱 중공체, 발연실리카(fumed silica)(화이트 카본)등을 들 수 있다.
- [138] 담체는 각각 단독으로 사용하거나 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 그 배합 비율은, 용출 제어형 농약 입제 총 중량 대비 일반적으로 0.1 ~ 95 중량%, 바람직하게는 1 ~ 90 중량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 90 중량%의 범위 내일 수 있다.
- [139]
- [140] 용매로서 가능한 것은 방향족 탄화수소, 에컨대 크실렌 혼합물 또는 치환된 나프탈렌 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 같은 알코올과 글리콜 및 그의 에테르와 에스테르; 시클로 헥산온과 같은 케톤; N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸술폰사이드 또는 디메틸 포름아미드 같은 강한 극성 용매; 에폭시화된 코코넛유 또는 대두유 같은 에폭시화되거나 또는 에폭시화되지 않은 식물유; 또는 물 등이다.
- [141]
- [142] 분산제로서는 리그닌 술폰산의 염, 나프탈렌 술폰산의 염, 라우릴 황산의 염, 라우릴 술폰산의 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 아릴 에테르 설페이트의 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 설페이트의 염과 같은 음이온성 분산제, 폴리옥시알킬렌 알킬 아릴 에테르, 또는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 등을 예로 들 수 있다.
- [143]

- [144] 습윤제로서는 라우릴 황산나트륨, 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐 에테르 술폰산의 염, 디알킬 설포숙시네이트의 염, 디알킬 나프탈렌 술폰산의 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 설페이트의 염 등의 음이온성 습윤제, 아세틸렌 계열의 비이온성 계면활성제, 또는 비이온성 계면활성제의 요소복합체 등의 다양한 종류의 화합물이 사용가능하다.
- [145]
- [146] 습윤제 및 분산제는 상술된 것에 한정되지 않으며 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제 중에서 적당한 것을 사용할 수 있으며, 경우에 따라서 양이온성 계면활성제도 사용될 수 있다.
- [147]
- [148] 증점제로서 가능한 것은 동형당류 및 이형당류와 같은 다당류(polysaccharide)와 몬모릴로나이트(montmorillorite), 스멕타이트(smectite), 세피올라이트, 헥토라이트, 친수성/소수성 실리카와 같은 무기물질로 구분된다. 동형당류는 푸란검(furan gum)을 예로 들 수 있으며, 이형당류는 구아검(guar gum), 잔탄검(xanthan gum), 웰란검(wellan gum) 등을 예로 들 수 있다.
- [149]
- [150] 결합제로서 가능한 것은 전분, 덱스트린, 알파 전분, 알긴산 나트륨, 아라비아검, 젤라틴, 리그닌 설포네이트(lignin sulfonate), 포도당, 솔비톨(sorbitol), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 하이드록시프로필 셀룰로오즈(hydroxypropyl cellulose; HPC), 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오즈(hydroxypropyl methyl cellulose), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone) 등을 예로 들 수 있다.
- [151]
- [152] 에쥬번트는 약효증진을 위해 제제 단계에서 첨가하거나 살포액 제조단계에서 희석하여 사용되는 물질로서 통상적으로는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제 등이 대표적이다.
- [153] 에쥬번트로서 사용될 수 있는 물질로서는 디알킬 설포숙시네이트의 염, 아세틸렌 계열의 비이온성 계면활성제, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아민, 에톡시화 솔비탄 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 트리블록 공중합체, 알콕시화트리실록산 등이다.
- [154]
- [155] 상기 첨가제들은 각각 단독으로 사용하거나 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 그 배합 비율은, 용출 제어형 농약 입제 총 중량 대비 일반적으로 0.01 ~ 30 중량%, 바람직하게는 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 15 중량%의 범위 내일 수 있다.
- [156]

[157] 5) 용출 제어 기능

[158]

[159] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 시한 용출 제어형의 서방 기능을 갖는다.

[160]

[161] 시한 용출 제어형의 서방 기능이란, 사용 후 일정 기간 농약 활성 성분의 용출이 억제되는 용출 억제기간과, 일정 기간 경과 후 신속한 용출을 개시 및 지속하는 용출 개시시점 및 용출 지속기간으로 이루어지는 용출 패턴을 실현하는 기능을 의미한다.

[162] 구체적으로는, 사용 후부터 농약 입제 중의 농약 활성 성분이 외부 환경 중에 약 20 중량% 용출될 때까지의 기간을 용출 억제기간으로 하고, 20 중량% 를 넘어 약 100 중량% 용출될 때까지의 기간을 용출 지속기간으로 한 경우, 용출 억제기간/용출 지속기간의 비율이 0.2 이상인 용출패턴을 실현하는 기능을 의미한다.

[163]

[164] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 천연왁스에 의해 시한 용출 제어형의 서방기능을 갖고, 용출 억제기간에 있어서의 농약 활성 성분의 누출이 현저하게 억제된 우수한 시한 용출기능을 갖는다.

[165]

[166] 구체적으로, 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 농약 활성 성분의 72 시간 후의 용출도는 10 내지 20 %, 구체적으로는 10 내지 15 %인 것을 특징으로 하며, 농약 입제의 농약 활성 성분의 용출 지속 기간은 200 내지 300 시간, 구체적으로는 250 내지 300시간인 것을 특징으로 한다. 용출 지속 기간이란 용출 개시 이후 농약 활성 성분의 용출도가 90 내지 100 %, 구체적으로 95 내지 100 % 에 도달하는 기간을 의미한다.

[167]

[168] 이렇듯 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 용출 억제기간 중의 농약 활성 성분의 용출이 억제되고, 용출 개시 이후에는 용출이 일정 시간 이상 지속되기 때문에, 재배기간에 필요한 농약 활성 성분의 전량 혹은 그 대부분을, 파종 혹은 이식과 동시에 한번에 사용해도 재배 초기의 생육장해(약해)를 일으키지 않는다. 또, 본 발명의 농약 활성 성분으로서 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물 외에 포함된 농약 활성 성분도 마찬가지로 용출이 제어되어 농약의 살포 및 사용 횟수를 감소시킬 수 있고, 이들의 작업을 현저하게 경감시킬 수 있다.

[169]

[170] 따라서, 본 발명을 이용하는 경우 농작업에 있어 이상적인 노동력 절약화 방제법이 실현될 수 있다.

[171]

[172] 용출 제어형 농약 입제 제조방법

[173]

[174] 또한, 본 발명은 저비용으로 용출 제어형 농약 입제를 제조할 수 있는 용출 제어형 농약 입제 제조방법을 제공한다.

[175]

[176] 농약 입제는 농약 활성 성분을 필수 성분으로 함유하는 원료를 조립함으로써 얻을 수 있다. 이와 같은 조립법으로는, 압출 조립법, 피복 조립법, 흡착 조립법 등이 있다. 본 발명에서는, 이들 조립법 중 압출 조립법에 의하는 것을 특징으로 한다.

[177]

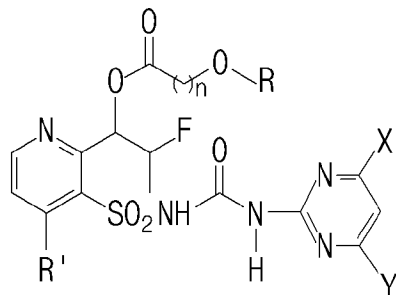
[178] 이하 본 발명의 용출 제어형 농약 입제 제조방법을 구체적으로 검토한다.

[179]

[180] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제 제조방법은, 1) 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함하는 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 2) 상기 혼합물을 용매에 교반시켜 혼합물 페이스트를 제조하는 단계; 및 3) 상기 혼합물 페이스트를 조립 및 건조시키는 단계를 포함할 수 있고, 상기 건조 온도는 75 내지 100 °C 일 수 있는 것을 특징으로 한다.

[181] [화학식 1]

[182]



[183]

[184] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 3의 정수를 나타낼 수 있고,

[185] R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있으며,

[186] R'은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기일 수 있고,

[187] X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기일 수 있다.

[188]

[189] 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 습식 조립법으로 압출식 조립기를 이용하여 제조될 수 있으며, 하나 이상의 농약 활성 성분, 천연왁스, pH 조절제, 고체 담체 및 기타 첨가제를 더해 이들을 균일하게 혼합해 얻어진 혼합물에 용매로서 액체의 보조 성분 및 적당량의 물을 더해 페이스트형에 혼련한 후, 직경 0.5 내지 3 mm, 구체적으로는 0.5 내지 1.5 mm의 구멍을 가지는 스크린을

장착한 압출식 조립기를 이용하여 조립한 이후 건조하여 제조할 수 있다.

[190]

[191] 한편, 본 발명의 농약 활성 성분인 화학식 1로 표시되는 피리딘설폰닐우레아 화합물은 열안정성이 높지 않은 바, 그 건조 온도의 세심한 조절이 필요한 바, 본 발명의 건조 온도는 75 내지 100 °C, 구체적으로는 75 내지 90 °C, 보다 구체적으로는 80 내지 90 °C일 수 있는 것을 특징으로 한다.

[192] 건조 온도가 너무 낮은 경우, 건조 시간이 너무 길어 생산성이 떨어질 수 있으며, 건조되어 물이 완전히 제거될 때까지의 시간이 길수록 제조 공정에서 입제의 내부로부터 외부로 이동하는 농약 활성 성분량이 많아져 용출 제어 기능이 손상되는 문제가 생길 수 있다. 반대로, 건조 온도가 너무 높은 경우 농약 활성 성분의 안정성이 떨어져 충분한 방제 효과를 기대할 수 없을 수 있다.

[193]

[194] 상기 제조방법으로 얻어지는 본 발명의 용출 제어형 농약 입제는 통상적으로 0.5 내지 3 mm, 구체적으로는 0.5 내지 1.5 mm의 범위 내의 평균 입경을 가질 수 있다.

[195]

[196] 또한, 본 발명은 용출 제어형 농약 입제를 사용하는 농작물의 재배방법을 제공할 수 있으며, 상기 용출 제어형 농약 입제를 토양 및 수면, 농작물의 엽면 및 줄기에 살포함으로써 사용된다.

[197] 상기 용출 제어형 농약 입제는 대상 작물이 한정되는 것은 아니며 비 이외에도 양배추, 레터스, 시금치 등의 엽채류, 무우, 당근 등의 근채류, 토마토, 오이, 호박 등의 과채류 외에, 쌀류, 맥류, 옥수수, 감자류, 콩류, 공예작물, 화훼류 등에 이용될 수 있다.

[198]

[199] 이와 같이 본 발명은 저독성 및 생분해성 특징으로 인해 환경 오염이 적고, 고도의 용출 제어가 실현될 수 있으며, 저비용으로 제조가 가능한 용출 제어형 농약 입제 및 그의 제조방법을 제공할 수 있다.

[200]

[201] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[202]

[203] 실시예 1

[204] 1. FTS(flucetosulfuron) 0.25 중량부, 소듐 리그노 설폰네이트(Sodium Ligno Sulfonate; SLS; cas no. 8061-51-6) 3 중량부, 인산이수소칼륨(KH₂PO₄) 10 중량부, 카나우바 왁스(Carnauba Wax) 3 중량부, 파이로필라이트(Pyrophyllite; PLW; cas no. 12269-78-2) 79.75 중량부를 혼합 후, 에어 밀(air-mill)을 사용하여 분쇄를

실시하였다.

[205] 2. NK-PVA25(PVAc 40 중량%인 수용액) 10 중량부를 물 18 중량부와 혼합하여 균질한 용액을 제조하였다.

[206] 3. 2에서 만든 용액에 1의 분쇄물을 넣어서 반죽한 후, 압출식 조립기를 사용하여 조립 후, 80 °C 에서 30 분간 유동층 건조기를 사용하여 건조하여 농약 입제 100 g(100 중량부)을 제조하였다.

[207]

[208] **실시예 2**

[209] 상기 실시예 1에서 카나우바 왁스(Carnauba Wax)를 5 중량부, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 77.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[210]

[211] **실시예 3**

[212] 상기 실시예 1에서 카나우바 왁스(Carnauba Wax)를 5 중량부, 인산이수소칼륨(KH_2PO_4)를 20 중량부, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 67.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[213]

[214] **비교예 1**

[215] 상기 실시예 1에서 카나우바 왁스(Carnauba Wax)를 사용하지 않고, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 82.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[216]

[217] **비교예 2**

[218] 상기 실시예 1에서 카나우바 왁스(Carnauba Wax)를 1 중량부, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 81.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[219]

[220] **비교예 3**

[221] 상기 실시예 1에서 카나우바 왁스(Carnauba Wax)를 10 중량부, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 72.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 4**

[224] 상기 실시예 1에서 인산이수소칼륨(KH_2PO_4)를 사용하지 않고, 파이로필라이트(Pyrophyllite)를 89.75 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 농약 입제를 제조하였다.

[225]

[226] [표1]

	Carnauba Wax 함량	KH ₂ PO ₄ 함량	건조 온도	1% 수중 현탁 상태에서의 pH
실시에 1	3 중량부	10 중량부	80 °C	6.0
실시에 2	5 중량부	10 중량부	80 °C	6.0
실시에 3	5 중량부	20 중량부	80 °C	5.5
비교예 1	-	10 중량부	80 °C	6.0
비교예 2	1 중량부	10 중량부	80 °C	6.0
비교예 3	10 중량부	10 중량부	80 °C	6.0
비교예 4	3 중량부	-	80 °C	7.0

[227]

[228] 실험예

[229] 상기 실시예 및 비교예의 각 물성을 측정하여 그 결과를 도 1, 및 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[230]

[231] 1) 수중 용출 실험

[232] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 용출 제어형 농약 입제의 수중 용출도를 측정하기 위하여 각 실시예 및 비교예의 용출 제어형 농약 입제 0.6 mg을 증류수 250 ml를 넣은 유리병에 가하고, 20 °C 조건 하에서 정치시켰다. 일정 시간(4 시간, 72 시간, 288 시간, 336 시간)이 지난 후 유리병 중간 위치에서 마이크로 피펫을 이용하여 용액 1 ml을 샘플링하였다. 샘플링된 용액에 아세토나이트릴(Acetonitrile) 1 ml을 넣고 필터링(filtering) 한 후, 농약 활성 성분(FTS)량을 측정하였다. 수중의 농약 활성 성분량은, 고속 액체 크로마토그래피(워터즈사 제조 486 튜너블 UV/VIS 검출기)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 1 및 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[233] 수중 용출도(%) = $(X / Y) \times 100$

[234] (X: 일정 시간 경과 후에 수중에 용출된 농약 활성 성분량, Y: 수중 용출 전 농약 입제 중에 포함된 농약 활성 성분 총량)

[235]

[236] 1-1) 천연왁스 유무에 따른 비교

[237] 도 1에서 보는 바와 같이, 천연왁스를 사용한 실시예 1의 농약 입제는 72 시간 후의 수중 용출도가 약 12.2 %인 반면, 천연왁스를 사용하지 않은 비교예 1의 농약 입제는 72 시간 후의 수중 용출도가 97 %인 것을 확인할 수 있었다.

[238] 이를 통해 천연 왁스를 사용한 실시예 1의 농약 입제가 우수한 용출 제어

기능을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[239]

[240] 1-2) 천연왁스 사용량에 따른 비교

[241] [표2]

	천연왁스사 용량	플루세토설프론의 수중 용출도 (%)		
		4 hrs	72 hrs	288 hrs
실시예 1	3 중량부	2.49	12.2	97.7
실시예 2	5 중량부	4.48	15.5	97.9
비교예 1	-	69	97	99.9
비교예 2	1 중량부	12.0	46.6	99.8
비교예 3	10 중량부	3.75	18.44	90.7

[242]

[243] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 천연왁스를 적정량 사용한 실시예 1 및 2는 72 시간 후의 수중 용출도가 약 12 내지 15 % 정도로 고도의 용출 제어가 실현되고, 288 시간 후의 수중 용출도는 약 98 % 정도로 농약 입제 살포 후 농사에 필요한 일정 기간 동안 활성 성분이 용출이 지속되는 것을 확인할 수 있었다.

[244] 반면, 천연왁스를 전혀 사용하지 않은 비교예 1은 4 시간 후의 수중 용출도가 69 %이고, 72 시간 후의 수중 용출도가 97 %로 용출 제어가 전혀 되지 않은 것을 확인할 수 있으며, 천연왁스를 소량 사용한 비교예 2는 72 시간 후의 수중 용출도가 약 46 % 정도로 용출 제어 기능이 우수하지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[245] 한편, 비교예 3은 입제가 수면 위에 부유하여 동일한 조건에서의 수중 용출도 측정이 불가하였다. 그래서 수차례 유리병을 도립하여 강제로 수면아래로 떨어뜨린 후, 측정시험을 진행하였다. 상기와 같이 용출도가 측정될 수 있도록 조건을 변경하여 측정 시험을 진행하였음에도 실시예에 비해서는 용출제어 기능이 저하된 것을 확인할 수 있고, 또한 입제가 수면 위에 부유하여 실시예 1 및 2와 동일한 조건에서의 수중 용출도 측정이 불가능한 정도인 비교예 3은 실제 논에서 사용시 약해의 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[246]

[247] 1-3) 농약 입제의 1 중량% 수중 현탁 상태에서의 pH 에 따른 비교

[248] [표3]

	1% 수중 현탁 상태에서 의 pH	플루세토설프론의 수중 용출도 (%)		
		4 hrs	72 hrs	336 hrs
실시예 1	6	2.49	12.2	99.8
실시예 3	5.5	3.5	17.1	89.6
비교예 4	7	24	97.0	99.7

[249]

[250] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 1 중량% 수중 현탁 상태에서의 pH가 6 인 실시예 1 및 pH가 5.5인 실시예 3의 농약 입제는 고도로 용출 제어가 실현되나, pH가 7 인 비교예 4의 농약 입제는 용출 제어 기능이 실현되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[251] 이는 본 발명의 농약 활성 성분인 플루세토설프론의 수용해도가 산성 조건일수록 감소하는 것에 기인하는 것으로서, 이를 통해 약산성의 농약 입제가 고도의 용출 제어 기능을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

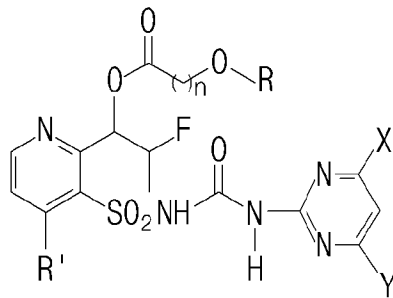
[252]

[253] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 포함하는 용출 제어형 농약 입체로서,
 상기 농약 활성 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설포닐우레아 화합물, 그의 염 또는 입체화학적 이성질체를 포함하고,
 상기 천연왁스는 농약 입체 총 중량 대비 2 내지 8 중량% 포함되고,
 상기 농약 입체는 1 중량%의 수중 현탁 상태에서 pH 4 내지 6 인 것인 용출 제어형 농약 입체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 n 은 1 내지 3의 정수를 나타내고,
 R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,
 R' 은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기이고,
 X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 농약 활성 성분은 농약 입체 총 중량 대비 0.1 내지 0.4 중량% 포함되는 것인 용출 제어형 농약 입체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 농약 활성 성분은
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-메톡시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-하이드록시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-(3-하이드록시프로피온)옥시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-2-(2-플루오로-1-(3-메톡시프로피온)옥시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-메틸-2-(2-플루오로-1-

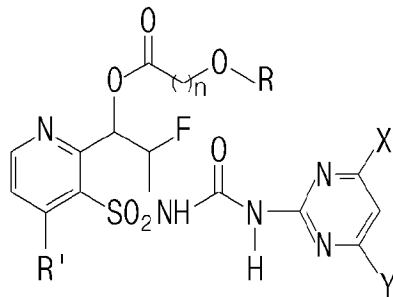
- 메톡시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드,
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-클로로-2-(2-플루오로-1-메톡시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드 및
 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-4-브로모-2-(2-플루오로-1-메톡시아세톡시-n-프로필)피리딘-3-술폰아미드로 이루어진
 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 천연 왁스는 녹는점이 70 내지 90 °C 인 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 천연 왁스는 동물성 천연 왁스; 또는 식물성 천연 왁스를 하나 이상 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 농약 입제는 표면의 전부 또는 일부에 천연왁스를 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 pH 조절제는 농약 입제 총 중량 대비 10 내지 25 중량% 포함되는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 pH 조절제는 초산, 구연산, 아스코르브산, 소르빈산, 호박산, 푸마르산, 올레산 및 안식향산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 유기산; 또는 인산, 염산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 무기산을 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 인산은 인산수소이칼륨(K_2HPO_4), 인산이수소칼륨(KH_2PO_4), 인산수소이나트륨(Na_2HPO_4) 및 인산이수소나트륨(NaH_2PO_4)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 농약 입제는 고체 담체, 계면활성제, 용매, 분산제, 습윤제, 증점제, 결합제 및 에쥬번트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 농약 입제의 농약 활성 성분의 72 시간 후의 수중 용출도는 10 내지 20 % 인 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
 상기 농약 입제의 농약 활성 성분의 용출 지속 기간은 200 내지 300 시간인 것인 용출 제어형 농약 입제.
- [청구항 13] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 피리딘설포닐우레아 화합물, 그의 염 또는

입체화학적 이성질체를 포함하는 농약 활성 성분, 천연왁스 및 pH 조절제를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

2) 상기 혼합물을 용매에 교반시켜 혼합물 페이스트를 제조하는 단계; 및

3) 상기 혼합물 페이스트를 조립 및 건조시키는 단계를 포함하는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 용출 제어형 농약 입제 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 1 내지 3의 정수를 나타내고,

R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

R'은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 2의 알콕시기이고,

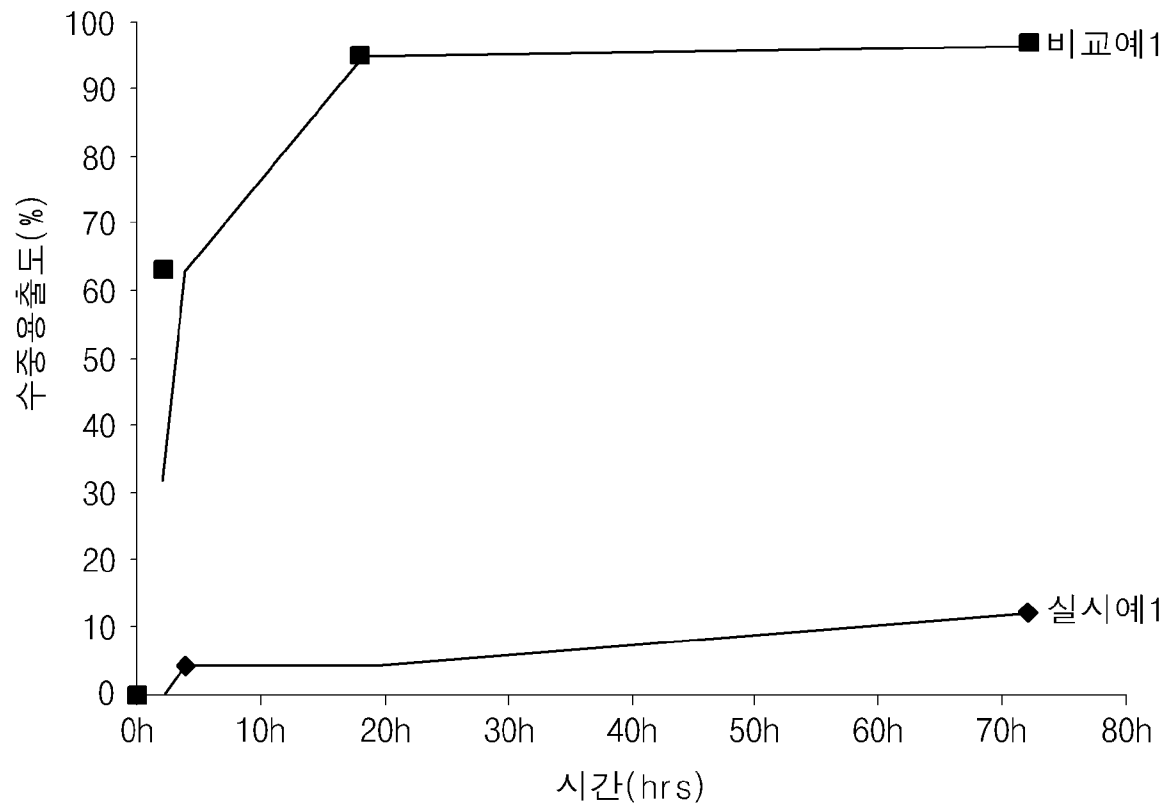
X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 탄소수 1 내지 2의 할로알콕시기 또는 할로젠기이다.

[청구항 14] 제13항에 있어서,

상기 건조 온도는 75 내지 100 °C 인 것인 용출 제어형 농약 입제 제조방법.

[청구항 15] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 용출 제어형 농약 입제를 사용하는 농작물의 재배방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 25/12(2006.01)i, A01N 43/40(2006.01)i, A01N 43/50(2006.01)i, A01N 25/08(2006.01)i, A01N 25/30(2006.01)i, A01N 25/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N 25/12; A01N 25/08; A01N 25/30; A01N 43/54; A01N 43/40; A01N 47/36; C07D 40112; A01N 43/40; A01N 43/50; A01N 25/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sulfonylurea, granule, controlled release, wax, pH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-168298 A (NISSAN CHEM IND LTD.) 05 August 2010 See paragraphs [0036], [0041], [0050], [0076], [0077]; claims 1, 2, 5.	1-15
Y	US 6806229 B1 (KOO, S.-J. et al.) 19 October 2004 See abstract; column 7, lines 37-29; claims 1, 4.	1-15
A	US 6093681 A (WARD, A. J. I. et al.) 25 July 2000 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2004-0099351 A (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 November 2004 See the entire document.	1-15
A	JP 11-189502A (NISSAN CHEM IND LTD.) 13 July 1999 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)

Date of mailing of the international search report

27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-168298 A	05/08/2010	None	
US 6806229 B1	19/10/2004	AT 261440 T	15/03/2004
		AU 760178 B2	08/05/2003
		AU 7966100 A	22/04/2002
		BR 0014412 A	11/06/2002
		BR 0014412 B1	14/12/2010
		CN 1172931 C	27/10/2004
		CN 1377345 A	30/10/2002
		DE 60008935 T2	05/01/2005
		EP 1334099 A1	13/08/2003
		EP 1334099 B1	10/03/2004
		JP 2004-511478 A	15/04/2004
		JP 3734796 B2	11/01/2006
		KR 10-0399366 B1	26/09/2003
		KR 10-2002-0029177 A	18/04/2002
		TW 1258477 B	21/07/2006
		US 2004-0116298 A1	17/06/2004
		US 6762305 B2	13/07/2004
		WO 02-30921 A1	18/04/2002
US 6093681 A	25/07/2000	AR 010032 A1	17/05/2000
		AR 010033 A1	17/05/2000
		AR 010034 A1	17/05/2000
		AR 010035 A1	17/05/2000
		AR 010036 A1	17/05/2000
		AT 222694 T	15/09/2002
		AT 224138 T	15/10/2002
		AT 234005 T	15/03/2003
		AT 348518 T	15/01/2007
		AU 4998997 A	15/05/1998
		AU 5003097 A	15/05/1998
		AU 5150698 A	15/05/1998
		AU 738594 B2	20/09/2001
		AU 743648 B2	31/01/2002
		AU 755024 B2	28/11/2002
		BR 9712667 A	31/10/2000
		BR 9712680 A	24/10/2000
		BR 9712680 B1	21/09/2010
		BR 9713321 A	24/10/2000
		BR 9713323 A	31/10/2000
		BR 9713323 B1	11/12/2012
		CA 2269592 A1	30/04/1998
		CA 2269592 C	20/05/2008
		CA 2269696 A1	30/04/1998
		CA 2269696 C	10/02/2009
		CA 2269697 A1	30/04/1998
		CA 2269725 A1	30/04/1998
		CA 2269725 C	05/01/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CA 2269726 A1	30/04/1998
		CN 100221171 C	05/10/2005
		CN 100241114 A	12/01/2000
		CN 100241902 A	19/01/2000
		CN 100241905 A	19/01/2000
		CZ 299224 B6	21/05/2008
		CZ 299355 B6	02/07/2008
		CZ 299552 B6	03/09/2008
		CZ 9901432 A3	15/12/1999
		CZ 9901433 A3	13/10/1999
		CZ 9901434 A3	17/11/1999
		CZ 9901435 A3	13/10/1999
		CZ 9901437 A3	12/01/2000
		DE 69715025 T2	30/04/2003
		DE 69715652 T2	22/05/2003
		DE 69719777 T2	05/02/2004
		DE 69737127 T2	25/10/2007
		DK 0936858 T3	07/07/2003
		EP 0935412 A1	18/08/1999
		EP 0936855 A1	25/08/1999
		EP 0936858 A1	25/08/1999
		EP 0936858 B1	12/03/2003
		EP 0936859 A1	25/08/1999
		EP 0936859 B1	28/08/2002
		EP 0941029 A1	15/09/1999
		EP 0941029 B1	18/09/2002
		ES 2182048 T3	01/03/2003
		ES 2184138 T3	01/04/2003
		ES 2194190 T3	16/11/2003
		ES 2278659 T3	16/08/2007
		HU 0000395 A2	28/06/2000
		HU 0000395 A3	28/12/2001
		HU 0001454 A2	28/07/2000
		HU 0001454 A3	28/01/2002
		HU 227713 B1	30/01/2012
		HU 9903889 A2	28/02/2000
		HU 9903889 A3	28/07/2004
		ID 23800 A	11/05/2000
		ID 24331 A	13/07/2000
		ID 24473 A	20/07/2000
		JP 2001-500523 A	16/01/2001
		JP 2001-500524 A	16/01/2001
		JP 2001-501966 A	13/02/2001
		JP 2001-502352 A	20/02/2001
		JP 2001-502355 A	20/02/2001
		JP 4149521 B2	10/09/2008
		JP 4155600 B2	24/09/2008
		JP 4160123 B2	01/10/2008
		MX 214432 B	26/05/2003
		MX 216282 B	09/09/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		MX 221473 B	14/07/2004
		MX 9903838 A	01/08/1999
		MX 9903839 A	01/08/1999
		MX 9903840 A	01/08/1999
		MX 9903842 A	01/08/1999
		MX 9903845 A	01/08/1999
		MY 122010 A	31/03/2006
		MY 126394 A	29/09/2006
		MY 129104 A	30/03/2007
		NZ 335586 A	25/08/2000
		NZ 335591 A	25/08/2000
		NZ 335593 A	29/06/2001
		PL 191785 B1	31/07/2006
		PL 193449 B1	28/02/2007
		PL 332901 A1	25/10/1999
		PL 332902 A1	25/10/1999
		PL 333013 A1	08/11/1999
		PT 936859 E	31/12/2002
		TW 505502 B	11/10/2002
		US 5498861 A	12/03/1996
		US 6093680 A	25/07/2000
		US 6184182 B1	06/02/2001
		US 6407042 B1	18/06/2002
		US 6475953 B1	05/11/2002
		US 6479434 B1	12/11/2002
		WO 98-17108 A1	30/04/1998
		WO 98-17109 A1	30/04/1998
		WO 98-17110 A1	30/04/1998
		WO 98-17111 A1	30/04/1998
		WO 98-17113 A1	30/04/1998
KR 10-2004-0099351 A	26/11/2004	AT 546043 T	15/03/2012
		AU 2003-221025 A1	13/10/2003
		BR 0308777 A	28/12/2004
		BR P10308777 B1	13/10/2015
		CN 1307873 C	04/04/2007
		CN 1642416 A	20/07/2005
		CO 5611059 A2	28/02/2006
		EP 1498030 A1	19/01/2005
		EP 1498030 B1	22/02/2012
		JP 4603797 B2	22/12/2010
		JP W02003-082008 A1	28/07/2005
		KR 10-0987591 B1	12/10/2010
		TW 200306153 A	16/11/2003
		TW 1306736 B	01/03/2009
		US 2005-0250648 A1	10/11/2005
		US 2007-0105720 A1	10/05/2007
		US 7638506 B2	29/12/2009
		WO 03-082008 A1	09/10/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-189502A	13/07/1999	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A01N 25/12(2006.01)i, A01N 43/40(2006.01)i, A01N 43/50(2006.01)i, A01N 25/08(2006.01)i, A01N 25/30(2006.01)i, A01N 25/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A01N 25/12; A01N 25/08; A01N 25/30; A01N 43/54; A01N 43/40; A01N 47/36; C07D 40112; A01N 43/40; A01N 43/50; A01N 25/24

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 설폰닐우레아(sulfonylurea), 입제(granule), 용출 제어(controlled release), 왁스(wax), 산도(pH)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2010-168298 A (NISSAN CHEM IND LTD.) 2010.08.05 단락 [0036], [0041], [0050], [0076], [0077]; 청구항 1, 2, 5	1-15
Y	US 6806229 B1 (KOO, S.-J. 등) 2004.10.19 요약; 칼럼 7, 라인 37-29; 청구항 1, 4	1-15
A	US 6093681 A ((WARD, A. J. I. 등) 2000.07.25 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2004-0099351 A (구미아이 가가쿠 고교 가부시카가이샤) 2004.11.26 전체 문헌	1-15
A	JP 11-189502A (NISSAN CHEM IND LTD.) 1999.07.13 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 12월 27일 (27.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 27일 (27.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



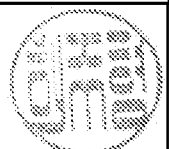
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-168298 A	2010/08/05	없음	
US 6806229 B1	2004/10/19	AT 261440 T AU 760178 B2 AU 7966100 A BR 0014412 A BR 0014412 B1 CN 1172931 C CN 1377345 A DE 60008935 T2 EP 1334099 A1 EP 1334099 B1 JP 2004-511478 A JP 3734796 B2 KR 10-0399366 B1 KR 10-2002-0029177 A TW I258477 B US 2004-0116298 A1 US 6762305 B2 WO 02-30921 A1	2004/03/15 2003/05/08 2002/04/22 2002/06/11 2010/12/14 2004/10/27 2002/10/30 2005/01/05 2003/08/13 2004/03/10 2004/04/15 2006/01/11 2003/09/26 2002/04/18 2006/07/21 2004/06/17 2004/07/13 2002/04/18
US 6093681 A	2000/07/25	AR 010032 A1 AR 010033 A1 AR 010034 A1 AR 010035 A1 AR 010036 A1 AT 222694 T AT 224138 T AT 234005 T AT 348518 T AU 4998997 A AU 5003097 A AU 5150698 A AU 738594 B2 AU 743648 B2 AU 755024 B2 BR 9712667 A BR 9712680 A BR 9712680 B1 BR 9713321 A BR 9713323 A BR 9713323 B1 CA 2269592 A1 CA 2269592 C CA 2269696 A1 CA 2269696 C CA 2269697 A1 CA 2269725 A1 CA 2269725 C	2000/05/17 2000/05/17 2000/05/17 2000/05/17 2000/05/17 2002/09/15 2002/10/15 2003/03/15 2007/01/15 1998/05/15 1998/05/15 1998/05/15 2001/09/20 2002/01/31 2002/11/28 2000/10/31 2000/10/24 2010/09/21 2000/10/24 2000/10/31 2012/12/11 1998/04/30 2008/05/20 1998/04/30 2009/02/10 1998/04/30 1998/04/30 2010/01/05

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

CA 2269726 A1	1998/04/30
CN 100221171 C	2005/10/05
CN 100241114 A	2000/01/12
CN 100241902 A	2000/01/19
CN 100241905 A	2000/01/19
CZ 299224 B6	2008/05/21
CZ 299355 B6	2008/07/02
CZ 299552 B6	2008/09/03
CZ 9901432 A3	1999/12/15
CZ 9901433 A3	1999/10/13
CZ 9901434 A3	1999/11/17
CZ 9901435 A3	1999/10/13
CZ 9901437 A3	2000/01/12
DE 69715025 T2	2003/04/30
DE 69715652 T2	2003/05/22
DE 69719777 T2	2004/02/05
DE 69737127 T2	2007/10/25
DK 0936858 T3	2003/07/07
EP 0935412 A1	1999/08/18
EP 0936855 A1	1999/08/25
EP 0936858 A1	1999/08/25
EP 0936858 B1	2003/03/12
EP 0936859 A1	1999/08/25
EP 0936859 B1	2002/08/28
EP 0941029 A1	1999/09/15
EP 0941029 B1	2002/09/18
ES 2182048 T3	2003/03/01
ES 2184138 T3	2003/04/01
ES 2194190 T3	2003/11/16
ES 2278659 T3	2007/08/16
HU 0000395 A2	2000/06/28
HU 0000395 A3	2001/12/28
HU 0001454 A2	2000/07/28
HU 0001454 A3	2002/01/28
HU 227713 B1	2012/01/30
HU 9903889 A2	2000/02/28
HU 9903889 A3	2004/07/28
ID 23800 A	2000/05/11
ID 24331 A	2000/07/13
ID 24473 A	2000/07/20
JP 2001-500523 A	2001/01/16
JP 2001-500524 A	2001/01/16
JP 2001-501966 A	2001/02/13
JP 2001-502352 A	2001/02/20
JP 2001-502355 A	2001/02/20
JP 4149521 B2	2008/09/10
JP 4155600 B2	2008/09/24
JP 4160123 B2	2008/10/01
MX 214432 B	2003/05/26
MX 216282 B	2003/09/09

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		MX 221473 B	2004/07/14
		MX 9903838 A	1999/08/01
		MX 9903839 A	1999/08/01
		MX 9903840 A	1999/08/01
		MX 9903842 A	1999/08/01
		MX 9903845 A	1999/08/01
		MY 122010 A	2006/03/31
		MY 126394 A	2006/09/29
		MY 129104 A	2007/03/30
		NZ 335586 A	2000/08/25
		NZ 335591 A	2000/08/25
		NZ 335593 A	2001/06/29
		PL 191785 B1	2006/07/31
		PL 193449 B1	2007/02/28
		PL 332901 A1	1999/10/25
		PL 332902 A1	1999/10/25
		PL 333013 A1	1999/11/08
		PT 936859 E	2002/12/31
		TW 505502 B	2002/10/11
		US 5498861 A	1996/03/12
		US 6093680 A	2000/07/25
		US 6184182 B1	2001/02/06
		US 6407042 B1	2002/06/18
		US 6475953 B1	2002/11/05
		US 6479434 B1	2002/11/12
		WO 98-17108 A1	1998/04/30
		WO 98-17109 A1	1998/04/30
		WO 98-17110 A1	1998/04/30
		WO 98-17111 A1	1998/04/30
		WO 98-17113 A1	1998/04/30
KR 10-2004-0099351 A	2004/11/26	AT 546043 T	2012/03/15
		AU 2003-221025 A1	2003/10/13
		BR 0308777 A	2004/12/28
		BR PI0308777 B1	2015/10/13
		CN 1307873 C	2007/04/04
		CN 1642416 A	2005/07/20
		CO 5611059 A2	2006/02/28
		EP 1498030 A1	2005/01/19
		EP 1498030 B1	2012/02/22
		JP 4603797 B2	2010/12/22
		JP W02003-082008 A1	2005/07/28
		KR 10-0987591 B1	2010/10/12
		TW 200306153 A	2003/11/16
		TW I306736 B	2009/03/01
		US 2005-0250648 A1	2005/11/10
		US 2007-0105720 A1	2007/05/10
		US 7638506 B2	2009/12/29
		WO 03-082008 A1	2003/10/09

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 11-189502A

1999/07/13

없음