



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0052964  
(43) 공개일자 2014년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A01N 25/26 (2006.01) A01N 59/26 (2006.01)  
A01P 7/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7023620  
(22) 출원일자(국제) 2012년02월10일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년09월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/024597  
(87) 국제공개번호 WO 2012/109513  
국제공개일자 2012년08월16일  
(30) 우선권주장  
61/442,003 2011년02월11일 미국(US)

(71) 출원인  
다우 아그로사이언시즈 엘엘씨  
미국 인디애나주 46268-1054 인디애나폴리스 자이언스빌 로드 9330  
(72) 발명자  
우제 데니스 지  
미국 46077 인디애나주 지온스빌 노스 메이플 스트리트 440  
바우처 레이몬드 이  
미국 46052 인디애나주 레바논 이스트 400 노스 7920  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 양영준

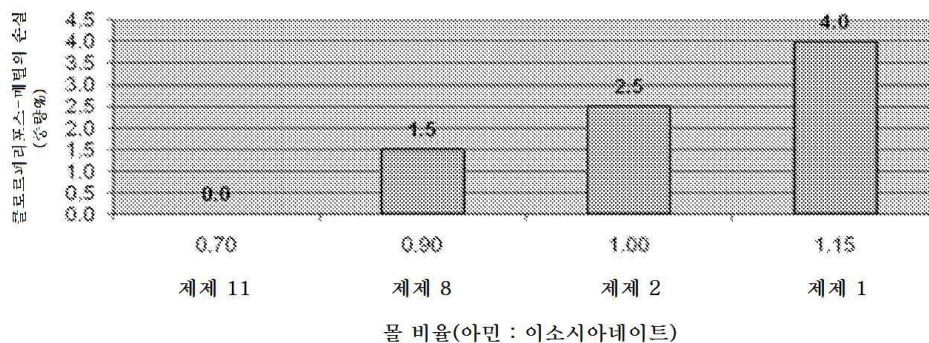
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 개선된 살충제 제제

(57) 요약

개선된 화학적 및 물리적 안정성을 가진 살충제 제제 및 관련된 방법이 개시된다. 살충제 제제는 복수의 마이크로캡슐을 포함할 수 있고, 각각은 폴리머 셸에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸인 적어도 하나의 유기인산염 살충제(예컨대, 클로르피리포스-메틸)를 포함할 수 있다. 살충제 제제는 단일 또는 주기적인 적용에 의해 곤충 개체군을 방제하기 위해 사용될 수 있다. 살충제 제제의 마이크로캡슐 폴리머 셸은 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율이 약 1:1보다 적은 비율로 교차 결합 아민 및 소수성 단량체(예컨대, 이소시아네이트)를 함함으로써 형성될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**로간 마틴 씨**

미국 46208 인디애나주 인디애나폴리스 노스 메리  
디안 스트리트 4204

**월슨 스테판 엘**

미국 46077 인디애나주 지온스빌 슈가부쉬 드라이브  
776

**리 메이**

미국 46074 인디애나주 웨스트필드 커닝엄 드라이브  
13679

**오리사 로렌조**

미국 46032 인디애나주 카멜 우드에이커 드라이브  
6에프

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

아민:이소시아네이트기의 몰 비율이 약 0.3 대 1 내지 약 0.8 대 1인 교차 결합 아민 및 이소시아네이트를 포함하는 혼합물로부터 형성된 폴리머 셸(polymer shell);

상기 폴리머 셸에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화된 살충제; 및

연속적 수상을 포함하는, 살충제 제제.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아민은 에틸렌디아민을 포함하는 살충제 제제.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 살충제는 아세페이트, 아진포스-메틸, 클로르펜빈포스, 클로르에톡시포스, 클로르피리포스-메틸, 디아지논, 디메토에이트, 디술포톤, 에토프로포스, 페니트로티온, 펜티온, 펜아미포스, 포스티아제이트, 말라티온, 메타미도포스, 메티다티온, 오메토에이트, 옥시데메톤-메틸, 파라티온, 파라티온-메틸, 포레이트, 포스메트, 프로페노포스, 및 트리클로르폰을 포함하는 군으로부터 선택되는 유기인산염을 포함하는 살충제 제제.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 살충제는 클로르피리포스-메틸을 포함하는 살충제 제제.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 교차 결합 아민 및 이소시아네이트 단량체에서 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율이 약 0.7 대 1인 살충제 제제.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리머 셸은 약 2 nm 내지 약 20 nm의 두께를 가지는 살충제 제제.

### 청구항 7

이소시아네이트 단량체 및 적어도 하나의 살충제를 포함하는 유상 및 수상을 합하는 단계;

상기 유상 및 상기 수상을 유화시켜 혼합물을 형성하는 단계;

약 0.3 대 1 내지 약 0.8 대 1의 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율을 포함하게, 상기 혼합물에 교차 결합 아민을 첨가하는 단계; 및

상기 이소시아네이트 단량체를 상기 교차 결합 아민과 반응시켜 상기 살충제 제제를 형성하는 단계를 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 물 중에 계면활성제 및 보존제 중 하나 이상을 용해시켜 수상을 형성하는 단계를 더 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 물 중에 계면활성제 및 보존제 중 하나 이상을 용해시켜 수상을 형성하는 단계는 물 중에 폴리비닐 알콜 및 보존제를 용해시키는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

### 청구항 10

제7항에 있어서, 이소시아네이트 단량체, 1-노나날 및 용매 중에 클로르피리포스-메틸을 포함하는 용액을 합하

여 유기상을 형성하는 단계를 더 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 이소시아네이트 단량체는 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트인 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 12

제7항에 있어서, 상기 유상 및 수상을 유화시켜 혼합물을 형성하는 단계는 유상 및 수상을 유화시켜 수상 내에 유상의 복수의 입자를 형성하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 13

제7항에 있어서, 상기 혼합물에 교차 결합 아민을 첨가하는 단계는 약 0.7 대 1의 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율을 포함하도록 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 14

제7항에 있어서, 상기 소수성 이소시아네이트 단량체를 교차 결합 아민과 반응시켜 살충제 제제를 형성하는 단계는 약 20 °C 내지 약 60 °C의 온도에 소수성 단량체 및 교차 결합 아민을 노출시키는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 15

소수성 이소시아네이트 단량체, 적어도 하나의 살충제 조성물, 용매, 및 보존제를 포함하는 유상을 형성하는 단계;

상기 유상과 수상을 합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

적어도 하나의 교차 결합 아민을 상기 혼합물과 합하여 살충제 제제를 형성하는 단계를 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 소수성 이소시아네이트 단량체, 적어도 하나의 살충제 조성물, 용매, 및 보존제를 포함하는 유상을 형성하는 단계는 이소시아네이트 단량체, 클로르피리포스-메틸, 용매, 및 1-노나날을 포함하는 유기상을 형성하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 상기 이소시아네이트로서 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트를 선택하는 단계를 더 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 18

제15항에 있어서, 상기 유기상과 수상을 합하여 혼합물을 형성하는 단계는 유상 및 수상을 유화시켜 수상 내에 유상의 복수의 입자를 형성하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 유상 및 수상을 유화시켜 수상 내에 유상의 복수의 입자를 형성하는 단계는 유상 및 수상을 유화시켜 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 30  $\mu\text{m}$ 의 평균 직경을 갖는 복수의 입자를 형성하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 20

제15항에 있어서, 상기 적어도 하나의 교차 결합 아민을 혼합물과 합하여 살충제 제제를 형성하는 단계는 아민과 이소시아네이트기의 비율이 약 1 대 1보다 적도록 적어도 하나의 교차 결합 아민의 양을 선택하는 것을 포함하는 살충제 제제 형성 방법.

#### 청구항 21

아민 및 이소시아네이트기가 약 0.3:1 내지 약 0.8:1의 몰 비율로 존재하도록, 살충제, 교차 결합 아민, 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체를 합하는 단계; 및

상기 살충제의 일부분을 적어도 부분적으로 캡슐화하는 폴리머 셸을 형성하는 단계를 포함하는 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 살충제, 교차 결합 아민, 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체를 합하는 단계는 유기인산염, 교차 결합 아민, 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체를 합하는 것을 포함하는 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 23

제21항에 있어서, 상기 살충제는 클로르피리포스-메틸인 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 24

제21항에 있어서, 상기 살충제의 일부분을 적어도 부분적으로 캡슐화하는 폴리머 셸을 형성하는 단계는

살충제 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체를 포함하는 유상을 형성하고;

상기 유상을 수상과 합하여 혼합물을 형성하고; 및

교차 결합 아민을 상기 혼합물과 합하여 마이크로캡슐화된 살충성 제제를 형성하는 것을 포함하는 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 상기 살충제 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체를 포함하는 유상을 형성하는 단계는 살충제, 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체 및 용매를 포함하는 유상을 형성하는 것을 포함하는 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 26

제24항에 있어서, 상기 유상을 수상과 합하여 혼합물을 형성하는 단계는 물 및 계면활성제를 포함하는 수상을 유상과 합하여 혼합물을 형성하는 것을 포함하는 살충제의 유효 필드 수명 연장 방법.

#### 청구항 27

살충제 제제를 형성하는 단계; 및

살충제 제제를 곤충의 개체군과 인접한 또는 곤충의 개체군을 포함하는 지역에 적용하는 단계를 포함하고,

상기 살충제 제제를 형성하는 단계는,

소수성 이소시아네이트 단량체 및 적어도 하나의 살충제를 포함하는 유상 및 수상을 합하여 혼합물을 형성하고;

약 0.3:1 내지 약 0.8:1의 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율을 포함하게, 상기 반응 혼합물에 교차 결합 아민을 첨가하고;

상기 소수성 이소시아네이트 단량체를 상기 교차 결합 아민과 반응시켜 살충제 제제를 형성하는 것을 포함하는,

곤충 개체군 방제 방법.

#### 청구항 28

a) 수용성 교차 결합 아민과 유용성 이소시아네이트 단량체 사이의 계면 중축합 반응에 의해 제조된 불수용성 폴리요소 셸 벽을 갖는 마이크로캡슐 및

b) 연속적 수상을 포함하고,

상기 마이크로캡슐은

- (i) 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율은 약 0.3 대 1 내지 약 0.8 대 1이고,
  - (ii) 폴리요소 셸은 약 2 나노미터(nm)보다 두껍고 약 50 nm보다 얇은 두께를 가지고,
  - (iii) 평균 입자 크기는 약 1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 내지 약 30  $\mu\text{m}$ 이고, 및
  - (iv) 폴리머 셸에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화된 살충제가 포함된 내부 액체 코어를 함유하는,
- 안정한 수성 살충제 제제.

## 청구항 29

제28항에 있어서, 계면활성제를 더 포함하는 안정한 수성 살충제 제제.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 출원은, 2011년 2월 11일에 출원된, "개선된 살충제 제제"에 대한, 미국 가특허 출원 일련번호 제61/442,003 호의 출원일의 이익을 주장한다.

[0002] 다양한 태양 및 실시양태들은 일반적으로 유리한 생물학적, 상업적 및/또는 환경적 특성을 나타내는 살충제 제제의 제제에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 곤충(insect) 개체군의 방제는 현대 농업, 식품 저장, 및 위생에 필수적이다. 현재, 안전하고 효과적인 캡슐화된 살충성 제제가 곤충 개체군의 방제에서 중요한 역할을 하고 있다. 유용한 캡슐화된 살충성 제제의 특성은 표적 곤충에 대한 양호한 초기 독성을 포함하는 표적 해충에 대한 양호한 효능, 취급의 용이성, 안정성, 환경에서 유리한 체류 시간(residence time) 및, 어떤 경우에는, 곤충의 개체군에 인접한 지역에 살충성 제제를 적용한 후의 살충성 활성화에 대한 긴 효능 기간을 포함한다.

[0004] 불행히도, 대부분의 살충제 제제, 특히 액체 기반 제제는, 그 적용 후에 비교적 빨리 그 효능을 잃게 된다. 따라서, 이러한 살충제 제제를 재적용하여 곤충 방제를 보장해야한다. 추가적으로, 짧은 기간의 적용후 활성을 갖는 제제는 곤충의 개체군에 인접한 표면이 감염에 취약한 기간을 초래할 수 있다. 이는 해충 감염을 계속 방제하기 위해 또는 그 발생, 사용해야할 살충제 양의 증가, 및 그 운송, 취급 및 적용과 연관된 비용의 증가를 방지하기 위해 다양한 살충성 제제를 주기적으로 적용할 필요성을 생기게 한다.

### 발명의 내용

[0005] 본 개시의 실시양태들은 살충제 제제를 포함한다. 이러한 살충제 제제는 혼합물 중의 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율이 약 0.3 대 1 내지 약 0.8 대 1인, 교차 결합 아민 및 소수성 이소시아네이트 단량체를 포함하는 혼합물로부터 형성된 폴리머 셸(polymer shell), 및 폴리머 셸에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화된 살충제를 포함할 수 있다.

[0006] 본 개시의 실시양태들은 또한 소수성 단량체, 적어도 하나의 살충제 조성물, 용매, 및 보존제를 포함하는 유기상(즉, 유상)을 형성하는 단계, 유기상과 수상을 합하여 이중상(dual-phase) 혼합물을 형성하는 단계 및 적어도 하나의 교차 결합 아민을 혼합물과 합하여 살충제 캡슐 제제를 형성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 형성된 살충제 제제를 포함한다.

[0007] 본 개시의 실시양태들은 살충제 제제를 형성하는 방법을 더 포함한다. 방법은 소수성 단량체, 적어도 하나의 살충제 조성물, 용매, 및 보존제를 포함하는 유기상을 형성하는 단계, 유기상과 수상을 합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 적어도 하나의 교차 결합 아민을 혼합물과 합하여 살충제 캡슐 제제를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 본 개시의 실시양태들은 살충제의 유효 필드 수명을 연장하는 방법을 더 포함한다. 이러한 방법은 혼합물 중에 함유된 교차 결합 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율이 약 0.3:1 내지 약 0.8:1 이도록 하는 농도로 교차 결합 아민 및 적어도 하나의 이소시아네이트 단량체가 존재하도록, 살충제, 교차 결합 아민, 및 적어도 하나의 이소

시아네이트 단량체를 합하는 단계, 및 살충제의 일부분을 적어도 부분적으로 캡슐화하는 폴리머 쉘을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0009] 본 개시의 실시양태들은 a) 수용성 교차 결합 아민과 유용성 이소시아네이트 단량체 사이의 계면 중축합 반응에 의해 제조된 불수용성 폴리요소 쉘 벽을 갖는 마이크로캡슐 및 b) 연속적 수상을 포함하고, 여기서 마이크로캡슐은 (i) 아민과 이소시아네이트기의 몰 비율은 약 0.3 대 1 내지 약 0.8 대 1이고, (ii) 폴리요소 쉘은 약 2 나노미터(nm) 보다 두껍고 약 50 nm보다 얇은 두께를 가지고, (iii) 평균 입자 크기는 약 1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 내지 약 30  $\mu\text{m}$ 이고, 및 (iv) 폴리머 쉘에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화된 살충제가 포함된 내부 액체 코어를 함유하는, 안정한 수성 살충제 제제를 더 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 개시된 방법의 실시양태들에 따라 형성된 살충제 제제에서 클로르피리포스-메틸의 저하를 도시하는 막대 그래프.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 명세서에서 사용되는, "캡슐화하다", "캡슐화된" 및 "캡슐화"라는 용어는 캡슐 내에 둘러싸인(surround), 감싸진(encase), 또는 보호되는(protect) 의미를 가지고 이러한 의미를 포함한다.
- [0012] 본 명세서에서 사용되는, "마이크로캡슐"이라는 용어는, 폴리요소와 같은, 고분자 물질 내에 캡슐화된 살충제의 입자(들)를 의미하고 이러한 의미를 포함한다.
- [0013] 본 명세서에서 사용되는, "셀" 및 "벽"이라는 용어는, 살충제를 포함하는 코어의 표면을 캡슐화하거나 표면에 배치되는, 폴리요소와 같은, 고분자 물질의 조립체를 의미하고 이러한 의미를 포함한다. 이러한 용어들은 주어진 셀 또는 벽이 완전하게 균일하다는 것 또는 해당 마이크로캡슐 내에 국소화된 어떤 물질 또는 성분이든지 완전하게 에워싼다는 것을 반드시 암시하는 것은 아니다.
- [0014] 본 명세서에 사용된, "클로르피리포스-메틸"이라는 용어는 0,0-디메틸-0-3,5,6-트리클로로-2-피리딜 포스포로티오에이트를 지칭한다.
- [0015] 살충성 제제의 실시양태들은 폴리요소 쉘(즉, 마이크로캡슐) 내에 적어도 부분적으로 캡슐화된 살충제를 포함한다. 쉘 내의 살충제는 유기인산염 살충제(예컨대, 클로르피리포스-메틸)의 안정한 수성 캡슐 현탁액으로서 존재할 수 있다. 살충성 제제는 개선된 화학적 및 물리적 안정성을 가진 유효 해충 방제를 제공한다. 예컨대, 살충성 제제는 그 적용 후 적어도 14일 동안 효과적으로 곤충을 치사시키거나 퇴치할 수 있다. 아민:이소시아네이트기의 몰 비율이 약 1:1보다 적은 교차 결합 아민 및 이소시아네이트 단량체를 사용하여 마이크로캡슐 폴리요소 쉘을 형성함으로써 이러한 개선된 안정성을 얻을 수 있다. 살충성 제제를 형성하는 방법 및 살충성 제제를 사용하여 해충을 방제(예컨대, 퇴치, 억제 또는 치사)하는 방법 또한 개시된다.
- [0016] 살충제는, 아세페이트, 아진포스-메틸, 클로르펜빈포스, 클로르에톡시포스, 클로르피리포스, 디아지논, 디메토에이트, 디술포톤, 에토프로포스, 페니트로티온, 펜티온, 펜아미포스, 포스티아제이트, 말라티온, 메타미도포스, 메티다티온, 오메토에이트, 옥시데메톤-메틸, 파라티온, 파라티온-메틸, 포레이트, 포스메트, 프로페노포스, 및/또는 트리클로르폰과 같은, 적어도 하나의 유기인산염 살충제를 포함할 수 있다. 비제한적인 예로서, 살충성 활성을 가진 성분은 클로르피리포스-메틸일 수 있다.
- [0017] 0,0-디메틸 0-3,5,6-트리클로로-2-피리딜 포스포로티오에이트에 대한 통상적인 이름인, 클로르피리포스-메틸은 넓은 스펙트럼의 해충에 대해 효과적인 것으로 보여왔던 잘 알려진 살충제이다. 클로르피리포스-메틸은 신경계의 기능을 방해하여 곤충을 치사시키는, 아세틸콜린에스테라아제 억제제로서 작용하는 결정 유기인산염 살충제이다. 예컨대, 클로르피리포스-메틸을 포함하는 살충제 조성물은 렐단®(RELDAN®)이라는 상표명 하에 다우 아그로사이언시즈 엘엘씨(Dow AgroSciences LLC)(인디애나주 인디애나폴리스)에 의해 판매된다.
- [0018] 적어도 부분적으로 살충제를 감싸는 쉘은 본질적으로 불수용성인 적어도 하나의 단량체(즉, 소수성 단량체)와 수용성인 적어도 하나의 단량체(즉, 친수성 단량체) 사이의 반응(예컨대, 계면 중축합 반응)에 의해 형성될 수 있다. 마이크로캡슐의 쉘을 형성하기 위해 사용할 수 있는 소수성 단량체의 예들은 이소시아네이트, 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 이산 클로라이드, 폴리 산 클로라이드, 술폰일 클로라이드 및 클로로포르메이트를 포함하지만, 위에 열거된 예에 제한되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 이소시아네이트라는 용어는 이소시아네이트, 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및 그 혼합물들을 포함할 수 있다. 비제한적인 예로서, 소수

성 단량체는 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Company)(미시간주 미들랜드)에 의해 판매되는, 파피® 27(PAPI® 27) 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 같은 이소시아네이트일 수 있다.

[0019] 마이크로캡슐의 셸을 형성하기 위해 사용할 수 있는 친수성 단량체의 예들은 디아민 및 폴리아민, 수용성 디올 및 수용성 폴리올과 같은 교차 결합 아민을 포함하지만, 위에 열거된 예에 제한되지 않는다. 캡슐 형성 반응은 교차 결합 아민의 존재 하에 수행될 수 있다. 예컨대, 폴리요소 셸은 소수성 이소시아네이트 단량체 및 교차 결합 아민을 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 마이크로캡슐의 셸을 형성하기 위해 사용할 수 있는 교차 결합 아민의 예들은 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 테트라메틸렌디아민, N,N',-디메틸 피페라진, N-에틸피페라진 1,2-시클로헥실디아민, 트리에틸렌테트라민 및 피페라진을 포함하지만, 위에 열거된 예에 제한되지 않는다.

[0020] 중합반응 동안, 교차 결합 아민은 셸 형성을 촉진할 수 있다. 어떤 구체적인 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 교차 결합 아민은 셸 형성 반응 동안 유기인산염 살충제를 저하시킬 수도 있다고 생각된다. 따라서, 혼합물 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율이 약 1:1보다 적거나 같은 교차 결합 아민 및 소수성 이소시아네이트 단량체를 사용하는 것은 유기인산염 살충제의 저하가 감소된 화학적 및 물리적으로 안정한 시스템을 제공한다. 발견되어왔다. 살충제 제제를 제조하기 위해 사용된 혼합물 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율은 약 0.1:1 내지 약 1:1, 및 더 구체적으로는 약 0.3:1 내지 약 0.8:1일 수 있다. 제한적이 아닌 예로서, 살충제 제제를 제조하기 위해 사용된 혼합물 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율은 약 0.7:1일 수 있다.

[0021] 살충제 제제를, 예컨대, 친수성 단량체(예컨대, 교차 결합 아민)를 포함하는 수상을 소수성 단량체(예컨대, 이소시아네이트) 및 살충제를 포함하는 유기상에 합하는 단계를 포함하는 에멀전 중합반응 공정을 사용하여 제조할 수 있다. 소수성 단량체 및 친수성 단량체를 반응시켜 액체 내에 분산된 살충제의 코어 주위에 고분자 셸을 형성한다. 살충제 제제를, 배치 공정(batch process), 인라인(in-line) 또는 연속적 공정 또는 둘의 합으로써 제조할 수 있다. 이러한 공정들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 설계되고, 바람직한 출력 파라미터에 최적화되고 동작될 수 있다.

[0022] 예컨대, 수상은, 살충제 제제의 수상 내에 포함될 수 있는, 하나 이상의 첨가물을 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 첨가물은 하나 이상의 계면활성제 및 보존제를 포함할 수 있다. 적합한 계면활성제의 예는, 니폰합성 화학 공업 회사(Nippon Synthetic Chemical Industry Co.)(일본, 오사카)에서 상업적으로 입수가능한, 고세놀™ GL03(GOHSENOL™ GL03) 폴리비닐 알콜과 같은, 폴리비닐 알콜(PVA)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 적합한 보존제의 예는, 프록셀® GXL(PROXEL® GXL) 보존제(영국, 아크 UK 바이오사이즈 리미티드)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 고세놀™ GL03 폴리비닐 알콜 및 프록셀® GXL 보존제는 선택적으로 수상에 첨가될 수 있다.

[0023] 유기상 또는 유상은 파피® 27 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트를 용매 중의 클로르피리포스-메틸의 용액과 혼합함으로써 형성될 수 있다. 용매는, 엑손 모바일 케미칼 컴퍼니(Exxon Mobile Chemical Company)(텍사스주 휴스턴)로부터 상업적으로 입수가능한 약 185 °C 내지 약 207 °C의 증류 온도 범위를 가진 방향족 탄화수소의 혼합물인, 솔베소® 150 ND(SOLVESSO® 150 ND)와 같은, 탄화수소 유체일 수 있다. 예컨대, 용매 중의 클로르피리포스 메틸 용액은 솔베소® 150 ND 중의 클로르피리포스 메틸의 약 50 중량%를 포함하도록 형성될 수 있다. 상업적으로 입수가능한 클로르피리포스-메틸의 조성물은 또한 유기상 내에 사용될 수 있다. 다우 아그로사이언시즈 엘엘씨가 판매하는, 렐단® 살충제와 같은, 이러한 조성물은 클로르피리포스-메틸의 약 10 중량% 내지 약 30 중량%를 포함할 수 있다.

[0024] 유기상은 또한 1-노나날과 같은, 보존제를 포함할 수 있다. 유기상의 성분들은 실질적으로 균질한 현탁액을 얻을 때까지 혼합될 수 있다.

[0025] 수상 및 유기상을 합하여 두 불혼화상(immiscible phases)(즉, 이중상 혼합물)을 포함하는 혼합물을 형성할 수 있다. 이중상 혼합물을 기존 고전단 유화 공정에 도입하여 유상을 수상 내로 분산시킬 수 있다. 유상이 수상 내에서 분산되어, 유상의 복수의 입자들이 수상 내에서 형성될 수 있다. 유화 공정은 바람직한 입자 크기(즉, 입자의 부피 평균 직경)를 달성할 때까지 계속될 수 있다. 따라서, 입자 크기는 혼합물을 유화에 도입하는 속도 또는 시간 길이 중 적어도 하나를 조정함으로써 제어될 수 있다. 예컨대, 입자 크기는 약 1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 내지 약 30  $\mu\text{m}$  및, 더 구체적으로는, 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0026] 이어서, EDA와 같은, 교차 결합 아민을 에멀전에 첨가할 수 있고, 유상 입자와 수상 사이의 인터페이스에서, 파피® 27 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 같은, 소수성 단량체의 이소시아네이트기와 반응시켜 마이크로캡

셀 폴리요소 셸을 형성할 수 있다. 비제한적인 예로서, 혼합물 중의 아민과 이소시아네이트기의 몰비율은 약 0.3:1 내지 약 0.8:1 및, 더 구체적으로는, 약 0.5:1 내지 약 0.7:1일 수 있다. 교차 결합 아민의 첨가 후, 혼합물은 약 20 °C 내지 약 60 °C 및, 더 구체적으로는, 약 20 °C 내지 약 30 °C의 온도로 유지될 수 있다.

[0027] 그 결과로 나온 살충성 캡슐 제제는 셸에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화되고 수상 내에 현탁된 유상 액체 입자를 포함하는 마이크로캡슐 현탁액이다. 유상 입자는 마이크로캡슐의 "코어"로서 본 명세서에 지칭될 수 있다. 소수성 단량체는 이소시아네이트를 포함하고 교차 결합 아민은 EDA를 포함하는 실시양태들에서, 마이크로캡슐의 셸은 폴리요소를 포함할 수 있다. 혼합물이 유화에 도입되는 시간의 길이 및/또는 혼합 속도를 조정함으로써, 폴리요소 셸의 두께가 변화할 수 있다. 마찬가지로, 이소시아네이트, 교차 결합 아민, 및 다른 성분들의 양을 조정하여 크기 및 셸 두께를 변화시킨 캡슐을 형성할 수 있다.

[0028] 살충제 제제를 제조하기 위해 사용되는 공정 방법은 배치 공정 및 연속적, 인라인 유화 공정의 합일 수 있다. 유기상 및 수상을 본 명세서에 설명된 바와 같이 제조할 수 있고 이어서, 약 0.75 내지 약 1.10인 수성과 유성의 부피 비에서, 인라인 회전자/고정자 균질기(rotor/stator homogenizer), 또는 유사 장치로 개별적으로 계량할 수 있다. 형성된 에멀전 유적(oil droplet)의 크기는 균질기의 공급량 및 균질기의 회전 속도에 의해 제어될 수 있다. 예컨대, 입자 크기는 약 1 μm 내지 약 30 μm 및, 더 구체적으로는, 약 1 μm 내지 약 10 μm일 수 있다. 이어서 교차 결합 아민 용액을 다른 계량 시스템을 사용하여 인라인으로 균질기로부터 에멀전의 유출에 첨가하여 폴리요소 셸 형성에 대한 제2 성분을 첨가할 수 있다. 이어서 그 결과로 나온 스트림을, 본 명세서에 설명된 바와 같이, 임의의 마무리제(finishing agent)를 첨가하여 제제를 완료할 수 있는 마무리 용기로 수집할 수 있다. 파피 27 이소시아네이트는 다르게는 다른 계량 시스템을 첨가함으로써 균질기에 대한 개별 스트림으로서 첨가될 수 있다. 본 명세서에 설명된 공정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 설계되고, 최적화되고 동작될 수 있다.

[0029] 표적 벽 두께를 얻기 위하여 필요한 캡슐 벽 성분의 양의 계산은 구의 부피를 그의 반경과 관련시킨 기하학식(geometric formula)을 기초로 하였다. 비 벽-형성 불수용성 성분(즉, 클로르피리포스-메틸 및 용매)을 포함하는 코어 및 중합성 물질(즉, 이소시아네이트 및 아민)로 이루어진 셸을 갖는 코어-셸 모폴로지(morphology)로 가정할 경우, 수학식 (1)은 코어의 부피( $V_c$ ) 및 코어의 부피 + 셸의 부피( $V_s$ )의 비를 그들의 각각의 반경과 관련시키는 것을 포함하며, 여기서  $r_s$ 는 셸을 포함하는 캡슐의 반경이고,  $l_s$ 는 셸의 두께이다.

### 수학식 1

$$\frac{V_c + V_s}{V_c} = \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3$$

[0030]

[0031] 셸의 부피에 대하여 수학식 (1)을 풀면 다음을 얻는다:

### 수학식 2

$$V_s = V_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)$$

[0032]

[0033] 그들 각각의 부피를 질량( $m_i$ ) 및 밀도( $d_i$ )로 치환하고( $m_s/d_s = V_s$  및  $m_c/d_c = V_c$  (여기서, 아래첨자 s 또는 c는 각각 셸 또는 코어를 의미함)), 셸의 질량에 대해 풀면 다음을 얻는다:

### 수학식 3

$$m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)$$

[0034]

[0035] 계산을 단순화하고 코어 및 셸 성분의 각 중량을 직접적으로 사용하기 위해, 밀도 비  $d_s/d_c$ 를 1로 근사한 근사치로 수학식 (4)를 얻었다.

### 수학식 4

$$m_s \approx m_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)$$

[0036]

[0037] 치환식  $m_c = m_o - m_{OSM}$ ,  $m_s = m_o + (f_{WSM/OSM})m_{OSM} - m_c$ , 및  $f_{WSM/OSM} = m_{WSM}/m_{OSM}$ (소수성 단량체에 대한 친수성 단량체의 비)을 만들고(여기서  $m_o$ 는 오일 성분(예컨대, 클로르피리포스-메틸, 용매 및 소수성 단량체)의 총 질량이고,  $m_{OSM}$ 은 소수성 단량체의 질량이고,  $m_{WSM}$ 은 친수성 단량체의 질량임),  $m_{OSM}$ 에 대해 풀어서 다음을 얻었다:

### 수학식 5

$$m_{OSM} = \frac{m_o \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3}$$

[0038]

[0039]  $m_{OSM}$ 의 측정을 위하여,  $m_{WSM}$ 의 전량을 계산에 사용하였다

[0040] 예컨대, 살충제 제제는 각 마이크로캡슐의 셸이 약 2 나노미터(nm) 내지 약 50 nm 및, 더 구체적으로는 약 2 nm 내지 약 20 nm의 평균 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 예컨대, 셸의 평균 두께는 약 10 nm일 수 있다.

[0041] 하나 이상의 마무리제를 살충성 캡슐 제제에 첨가할 수 있다. 이러한 마무리제는, 예컨대, 하나 이상의 계면활성제, 증점제, 보존제, 소포제 및 완충제를 포함한다. 적합한 계면활성제의 예들은 상표명 아틀록스™ 4913(ATLOX™ 4913) 고분자 계면활성제 하에 크로다 케미컬 엘티디(Croda Chemicals Ltd.)(영국)로부터 상업적으로 입수가 가능한 것, 로디아 노브케어(Rhodia Novecare)(뉴저지주 크랜버리)로부터 상업적으로 입수가 가능한, 제로폰®(GEROPON®) 나트륨 디옥틸 술포숙시네이트(SDS) 및 고세놀™ GL03 폴리비닐 알콜과 같은, 알킬페놀에톡실레이트 및 폴리알킬렌글리콜에테르아크릴의 그래프트 공중합체를 포함하지만, 위에 열거된 예에 제한되지 않는다. 적합한 증점제는, 크산탄 검(예컨대, 조지아주 애틀란타의 CP 켈코 U.S. 인크(CP Kelco U.S., Inc.)로부터 상업적으로 얻을 수 있는, 켈잔® ASX(KELZAN® ASX) 크산탄 검), FMC 코포레이션(FMC Corporation)(펜실베이니아주 필라델피아)으로부터 상업적으로 입수가 가능한, 아비셀® CL 611(AVICEL® CL 611)과 같은, 마이크로결정 셀룰로오스 겔 및 실리케이트(예컨대, 코네티컷주 노르워크 R.T. 벤더빌트 컴퍼니 인크(R.T. Vanderbilt Company, Inc.)로부터 상업적으로 얻을 수 있는, 비검®(VEEGUM®) 마그네슘 알루미늄 실리케이트)를 포함하지만, 위에 열거된 예에 제한되지 않는다. 적합한 보존제의 예는, 프록셀® GXL 보존제(아크 UK 바이오사이즈 리미티드, 영국)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 고세놀™ GL03 폴리비닐 알콜, 비검® 마그네슘

알루미늄 실리케이트, 켈잔® ASX 크산탄 겜, 및 프록셀® GXL 보존제는 살충성 캡슐 현탁액의 형성 후 수상에 선택적으로 첨가될 수 있다. 적합한 소포제의 예는, 실리콘기반 소포제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 이러한 실리콘 기반 소포제는 상표명 안티폼 100 IND(Antifoam 100 IND) 하에 하크로스 케미칼 인크(Harcros Chemicals, Inc.)(캔자스주 캔자스시티)로부터 입수가능하다. 완충제는, 예컨대, 약산 및 그 짝염기 또는 약염기 및 그 짝산의 수용액을 포함할 수 있다. 완충제 용액을 제제하여 살충제 제제의 바람직한 pH를 유지할 수 있다.

[0042] 수성 살충성 캡슐 제제는 물과 같은 담체 중에 선택적으로 희석될 수 있고 곤충의 개체군에 직접적으로 또는 곤충의 개체군에 인접한 표면에 적용될 수 있다. 살충성 제제는 비캡슐화된 제제만큼 해충에 대해 유효적일 수 있지만, 이와 비교하여, 포유류에 대해 크게 감소된 독성, 적은 환경적 영향, 및 향상된 안정성을 나타낼 수 있다. 나아가, 살충성 제제는 비캡슐화된 제제, 특히 액체 기반 제제와 비교하여 실질적으로 증가한 시간 동안 그 살충성 특성을 유지할 수 있다.

[0043] 다음 실시예들은 본 발명의 실시양태들을 더 상세하게 설명하는 역할을 한다. 이러한 실시예들은 본 발명의 범위에 대해 총 망라한 것이거나 또는 배타적으로 해석되어서는 안된다.

[0044] 실시예

[0045] 실시예 1 - 살충성 제제의 제조

[0046] 표 1에 도시된 바와 같이, 클로르피리포스-메틸과 같은, 살충제의 제제는, 탄화수소 유체 및 1-노나날과 같은, 불활성 액체의 존재 하에 캡슐을 형성함으로써 마이크로캡슐 내로 혼입될 수 있다. 다양한 살충성 제제를 본 명세서에 설명된 바와 같은 연속적 또는 인라인 공정에서 상이한 양의 EDA로 제조했다.

### 표 1

[0047] 표 1: 살충성 캡슐 제제 실시예

| 제제                                       | 1       | 2       | 8       | 11      |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 클로르피리포스-메틸                               | 19.4    | 19.4    | 19.4    | 19.4    |
| 솔베소® 150 ND 탄화수소 유체                      | 19.0    | 19.0    | 19.0    | 19.0    |
| 1-노나날                                    | 0.38    | 0.38    | 0.38    | 0.38    |
| 파피® 27 폴리메틸렌<br>폴리페닐이소시아네이트              | 0.6231  | 0.6231  | 0.6231  | 0.6231  |
| 에틸렌디아민(EDA)                              | 0.1604  | 0.1395  | 0.1256  | 0.0977  |
| 고세놀™ GL03 폴리비닐 알콜                        | 1.9886  | 1.9886  | 1.9886  | 1.9886  |
| 제로폰® SDS                                 | 0.2448  | 0.2448  | 0.2448  | 0.2448  |
| 아비셀® CL 611 안정제                          | 0.11    | 0.11    | 0.11    | 0.11    |
| 켈잔® ASX 크산탄 겜                            | 0.02    | 0.02    | 0.02    | 0.02    |
| 프록셀® GXL 보존제                             | 0.05    | 0.05    | 0.05    | 0.05    |
| 안티폼 100 IND                              | 0.0756  | 0.0756  | 0.0756  | 0.0756  |
| 탈이온(DI)수                                 | 34.7    | 34.7    | 34.7    | 34.7    |
| 피니싱 워터(finishing water)<br>또는 선택적 완충제 용액 | 23.2475 | 23.2684 | 23.2823 | 23.3102 |
| 아민:이소시아네이트의 몰 비율                         | 1.15    | 1.0     | 0.9     | 0.7     |
| 합계:                                      | 100     | 100     | 100     | 100     |

[0048] 물질들을 함께 교반하여, 밸런스 성분으로서의 물과 함께 0.15 중량% 프록셀 GXL을 함유하는, 6.0 중량% 폴리비닐 알콜 용액(고세놀® GL03)을 만듦으로써 수상을 제조했다. 49.2% 클로르피리포스-메틸, 1.0% 1-노나날, 48.2% 솔베소 150 및 1.6% 파피 27을 함께 교반함으로써 유기상 또는 유상을 제조했다. EDA를 용해시켜 물 중의 2.0 중량% 용액을 만듦으로써 교차 결합 아민상을 제조했다. 켈잔 겜상은 1.5 중량% 켈잔 ASX, 0.1 중량% 프록셀 GXL 및 98.4% 물을 함유했고 고전단 분산을 위한 바람직한 제조 가이드라인을 사용하여 제조되었다. 5.0 중량% 아비셀 CL 611, 0.1 중량% 프록셀 GXL 및 94.9 중량% 물을 함유하는 아비셀 겜상은 고속 분산 장비를 사용하여 함께 분산되었다. 0.1M 인산2수소칼륨(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 50 mL 및 0.1 M 수산화나트륨(NaOH) 29.1 mL를 혼합하고 그 용액을 탈이온수와 함께 최종적으로 100 mL 부피가 되도록 제공함으로써 완충제 용액을 제조했다.

[0049] 인라인 캡슐화 시스템은 3 계량 펌프를 포함한다. 각 펌프는, 유상 분당 41.5 그램(gpm), 수상 35.0 gpm 및 아민 용액 2.9 gpm이라는, 물질의 고정 비율을 제공하도록 조정되었다. 유상 및 수상 펌프는 에멀전을 생성하는 IKA DK-25 회전자/고정자 균질기에 대한 유입구에서 합해졌다. DK-25는 조정가능한 속도 및 회전속도계를 가져서 양호한 입자 크기 제어를 가능하게 했다. 통상적으로, DK-25는 약 18,000 RPM에서 동작되었다. EDA 용액을 균질기의 방출에서 액체 스트림 내로 계량했고 5 원소 정적 혼합기(5 element static mixer)를 통과했고 용기 내에 모아졌다. EDA 용액의 유출 속도는 각 제제에 대한 바람직한 비율을 제공하기 위한 필요에 따라 변화했다. 적어도 30분 동안 교반한 다음, 이어서 제로폰® SDS, 안티폼 100 IND, 켈잔 및 아비셀 켈상, 선택적 완충제 용액, 및 사용하는 경우에 필요에 따라 최종적으로 물을 첨가함으로써 제제를 완성했다. 최종적인 간략 균질화를 수행하여 캡슐 현탁액 내로 마무리제를 혼입했다.

[0050] 혼합 속도를 조절함으로써, 넓은 범위의 셀 두께를 가지는 다양한 캡슐 크기의 캡슐화된 유기인산염 살충성 제제를 생성하는 것이 가능하다. 마찬가지로, 각 이소시아네이트, 교차 결합 아민 등의 양을 조정하여 다양한 캡슐 크기 및 셀 두께를 가지는 마이크로캡슐화된 유기인산염 살충성 제제를 생성할 수 있다.

[0051] 제제 1, 2, 8 및 11을 제조하기 위해 사용되는 EDA 및 폴리이소시아네이트 파피® 27을 함유하는 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율은 각각 1.15:1, 1.0:1, 0.9:1 및 0.7:1이다.

[0052] 실시예 2 - 살충성 제제의 평가

[0053] 표 1에 나열된 성분들(즉, 제제 1, 2, 8 및 11)로부터 형성된 살충성 제제의 특성을 시간에 따라 측정했다. 평가된 특성은 pH, 입자 크기, 점성 및 이수였다. 이러한 특성은 형성 후 즉시("초기") 측정했다. 제제 1, 2, 8 및 11 각각의 샘플들을 54 °C, 40 °C, 어는점(FT, 약 0 °C) 및 실온(RT, 약 25 °C)에서 저장했다. 54 °C, 40 °C, FT 및 RT에서 저장된 샘플들의 특성을 2주 후에 측정했고 40 °C 및 RT에서 저장된 샘플들의 특성을 4주 후에 측정했다. 표 1 내지 5는 설명한 바와 같이 제제 각각을 저장한 후에 관찰된 제제 1, 2, 8 및 11의 특성 각각의 비교를 보여주는 데이터를 제공한다.

[0054] 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 제제 1, 2, 8 및 11의 샘플들의 pH는 기존의 방법을 사용하여 측정했다. 초기 제제의 제제 1, 2, 8 및 11 및 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 샘플들의 pH의 비교는 표 2에 도시된다. 표 2에 도시된 바와 같이, 제제 1, 2, 8 및 11 각각에서의 pH 변화는 실질적으로 동일한 조건 하에 저장된 샘플들에서 실질적으로 일관성 있었다. 따라서, 제제 1, 2, 8 및 11 각각을 제조하기 위해 사용된 아민:이소시아네이트기의 몰 비율은 차이가 일반적으로 약 1 pH 단위의 범위 내에 있었기 때문에 제제 중에서 pH 레벨에 큰 변화를 주는 것으로 보이지 않았다.

## 표 2

[0055] 표 2: 살충성 캡슐 제제의 pH의 측정

| 시간  | 온도   | 제제  |     |     |     |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|     |      | 1   | 2   | 8   | 11  |
| 초기  | RT   | 7.3 | 7.1 | 6.7 | 6.1 |
| 2주째 | 54°C | 4.2 | 3.9 | 4.1 | 4.2 |
| 2주째 | 40°C | 6.4 | 6.2 | 6.0 | 5.6 |
| 2주째 | FT   | 7.0 | 6.8 | 6.5 | 5.9 |
| 2주째 | RT   | 7.1 | 7.0 | 6.6 | 6.1 |
| 4주째 | 40°C | 5.6 | 5.5 | 5.4 | 5.2 |
| 4주째 | RT   | 7.0 | 6.8 | 6.5 | 5.9 |

[0056] 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 제제 1, 2, 8 및 11의 샘플들 중의 마이크로캡슐의 입자 크기 분포를 작은 부피 샘플 유닛으로 소프트웨어 버전 5.12를 사용하여 피팅된 멜버른 마스터사izer 2000(Malvern Mastersizer 2000) 광 산란 입도 분석기를 사용하여 측정했다. 측정 전에, 샘플들을 진탕하고 교반하여 균질성을 보장했다. 초기 제제 및 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 샘플들의 입자 크기 측정치( $\mu\text{m}$ , 평균/90%)의 비교가 표 3에 도시된다. 표 3에 도시된 바와 같이, 제제 1, 2, 8 및 11 각각에서의 입자 크기 변화는 실질적으로 동일한 조건 하에 저장된 샘플들에서 실질적으로 일관성 있었다. 따라서, 제제 1, 2, 8 및 11 각각을 제조하기 위해 사용된 아민:이소시아네이트기의 몰 비율은 입자 크기에 부정적인 영향을 주는 것으로 보이지 않는다.

표 3

[0057] 표 3: 살충성 캡슐 제제의 입자 크기의 측정

| 시간  | 온도  | 제제      |          |          |         |
|-----|-----|---------|----------|----------|---------|
|     |     | 1       | 2        | 8        | 11      |
| 초기  | RT  | 1.06    | 1.06     | 1.06     | 1.06    |
| 2주째 | 54℃ | 3.5/6.3 | 3.7/6.7  | 3.8/6.9  | 3.4/6.1 |
| 2주째 | 40℃ | 4.2/8   | 5.3/10.7 | 5.5/11.1 | 3.9/7.2 |
| 2주째 | FT  | 3.6/6.4 | 3.7/6.6  | 3.8/6.9  | 3.6/6.5 |
| 4주째 | 40℃ | 3.5/6.3 | 3.6/6.5  | 3.8/6.9  | 3.5/6.1 |
| 4주째 | RT  | 3.8/6.6 | 4/7.2    | 3.9/7.1  | 3.7/6.6 |

[0058] TA 인스트루먼트(TA Instruments)(델라웨어주 뉴 캐슬)로부터의 AR 1000 점도계를 사용하여 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 제제 1, 2, 8 및 11의 샘플들에 대해 점도를 측정했다. 초기 제제 및 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 샘플들의 mPas(100 s<sup>-1</sup>에서 상/하) 단위의 점도 및 이수(탐 클리어링 퍼센트로서 측정됨)의 비교가 도 4 및 5에 도시된다.

표 4

[0059] 표 4: 살충성 캡슐 제제의 점도 측정

| 시간  | 온도  | 제제     |        |        |       |
|-----|-----|--------|--------|--------|-------|
|     |     | 1      | 2      | 8      | 11    |
| 초기  | RT  | 64/57  | 65/60  | 79/67  | 94/79 |
| 2주째 | 54℃ | 72/65  | 73/65  | 77/64  | 74/58 |
| 2주째 | 40℃ | 64/57  | 72/59  | 74/65  | 91/74 |
| 2주째 | FT  | 135/97 | 110/90 | 100/87 | 82/72 |
| 2주째 | RT  | 64/58  | 65/59  | 82/69  | 97/77 |
| 4주째 | 40℃ | 70/64  | 71/59  | 72/62  | 83/69 |
| 4주째 | RT  | 64/56  | 63/57  | 78/66  | 93/78 |

[0060] 도 4에 도시된 바와 같이, 제제 1, 2, 및 8의 점도와 비교하여 제제 11의 점도는 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서의 저장 후 유지되었다.

표 5

[0061] 표 5: 살충성 캡슐 제제의 이수의 측정

| 시간  | 온도  | 제제   |      |      |      |
|-----|-----|------|------|------|------|
|     |     | 1    | 2    | 8    | 11   |
| 2주째 | 54℃ | 28.6 | 17.0 | 18.9 | 12.0 |
| 2주째 | 40℃ | 27.7 | 16.0 | 9.8  | 5.9  |
| 2주째 | FT  | 0.0  | 0.0  | --   | 8.8  |
| 2주째 | RT  | 30.0 | 14.5 | 3.6  | 8.8  |
| 4주째 | 40℃ | 28.3 | 22.0 | 17.0 | 10.6 |
| 4주째 | RT  | 29.4 | 21.6 | 7.4  | 3.9  |

[0062] 도 5에 도시된 바와 같이, 제제 1, 2, 및 8의 관찰된 이수량과 비교하여 제제 11은 2주 및 4주의 기간 동안 상이한 온도에서의 저장 후 실질적으로 개선된 이수를 나타냈다.

[0063] 실시예 3 - 살충성 캡슐 제제를 제조하기 위해 사용된 교차 결합 아민 및 이소시아네이트 단량체 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율의 함수로서의 클로르피리포스-메틸 저하

[0064] 살충성 캡슐 제제를 제조하기 위해 사용된 교차 결합 아민(EDA) 및 이소시아네이트 단량체(파피® 27) 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율의 함수로서의 클로르피리포스-메틸의 저하를 측정했다. 제제 1, 2, 8

및 11 각각에서, 클로르피리포스-메틸의 양(중량%)을 54 ℃, 40 ℃, 어는점(FT, 약 0 ℃), 및 실온(RT, 약 25 ℃)에서 저장된 샘플들에서 측정했다. 제제 각각에서의 클로르피리포스-메틸의 양을 샘플의 형성 후 즉시("초기") 측정했다. 추가적으로, 54℃, 40℃, FT 및 RT에서 저장된 샘플들 중의 클로르피리포스-메틸의 양을 2주 후에 측정했고 40 ℃ 및 RT에서 저장된 샘플들 중의 클로르피리포스-메틸의 양을 4주 후에 측정했다. 표 6은 설명한 온도에서 그 시간 동안 저장된 샘플들 각각에서 클로르피리포스-메틸의 양(중량%)을 보여준다.

[0065] 도 1에 도시된 것은 54 ℃에서 2주째 저장된 살충성 캡슐 제제를 제조하기 위해 사용된 교차 결합 아민(EDA) 및 이소시아네이트 단량체(파피® 27) 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율의 함수로서의 제제 1, 2, 8 및 11에서의 클로르피리포스-메틸의 손실(중량%)을 보여주는 막대 그래프이다. 제제 1(약 1.15의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율)은 약 4 중량%의 클로르피리포스-메틸 손실을 나타낸다. 제제 2(약 1의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율)는 약 2.5 중량%의 클로르피리포스-메틸 손실을 나타낸다. 제제 8(약 0.9의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율)는 약 1.5 중량%의 클로르피리포스-메틸 손실을 나타낸다. 제제 11(약 0.7의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율)는 약 0 중량%의 클로르피리포스-메틸 손실을 나타낸다. 따라서, 살충성 제제를 제조하기 위해 사용된 교차 결합 아민(EDA) 및 이소시아네이트 단량체(파피® 27) 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율을 감소시키는 것이 클로르피리포스-메틸의 손실에서의 실질적인 감소를 초래한다.

### 표 6

[0066] 표 6: 다양한 온도에서의 저장 후 살충성 캡슐 제제에서의 클로르피리포스-메틸(중량%)의 측정

| 시간  | 온도  | 제제   |      |      |      |
|-----|-----|------|------|------|------|
|     |     | 1    | 2    | 8    | 11   |
| 초기  | RT  | 20.2 | 20.3 | 20.3 | 20.1 |
| 2주째 | 54℃ | 19.4 | 19.8 | 20.0 | 20.2 |
| 2주째 | 40℃ | 20.1 | 20.2 | 20.1 | 20.2 |
| 2주째 | FT  | 19.2 | 20.1 | 20.0 | 19.9 |
| 2주째 | RT  | 20.2 | 20.2 | 20.3 | 20.1 |
| 4주째 | 40℃ | 19.8 | 20.1 | 20.2 | 20.3 |
| 4주째 | RT  | 20.3 | 20.3 | 20.1 | 20.0 |

[0067] 실시예 4 - 약 0.5:1의 살충성 캡슐 제제를 제조하기 위해 사용된 교차 결합 아민 및 이소시아네이트 단량체 에멀전 중의 아민:이소시아네이트기의 몰 비율을 유지하는 동안 캡슐 벽 두께의 함수로서의 클로르피리포스-메틸 저하

[0068] 실시예 1에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 클로르피리포스-메틸의 제제(제제 A, B, C 및 D)를 형성했다. 제제 A, B, C 및 D는 클로르피리포스-메틸에 대한 소스로서 렐단® 살충제를 포함했다. 약 0.5:1의 마이크로캡슐을 제조하기 위해 사용된 에멀전 중의 아민:이소시아네이트의 몰 비율을 사용하여 제제를 제조했다. 제제 A, B, C 및 D 각각의 마이크로캡슐은 약 3 μm의 입자 크기를 가졌고, 각각 약 5 nm, 약 10 nm, 약 20 nm 및 약 100? nm의 벽 두께를 가졌다.

[0069] 제제 A, B, C 및 D의 pH 및 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실을 시간에 따라 측정했다. 형성 후 즉시("초기") 그 특성을 측정했다. 제제 A, B, C 및 D 각각의 샘플들을 54 ℃ 및 실온(RT, 약 25 ℃)에서 저장했다. 저장 2주 후, 저장 4주 후 및 저장 6주 후에 샘플들의 특성을 측정했다. 표 7 및 8은 설명된 바와 같이 제제 각각을 저장한 후 관찰된 제제 A, B, C 및 D에서의 특성 각각의 비교를 보여주는 데이터를 제공한다.

[0070] 기존의 방법을 사용하여 2주, 4주 및 6주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 제제 A, B, C 및 D의 샘플들의 pH를 측정했다. 2주, 4주 및 6주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 초기 제제 및 샘플들의 제제 A, B, C 및 D의 pH의 비교가 표 7에 도시되어 있다.

### 표 7

[0071] 표 7 - 살충성 캡슐 제제의 pH의 측정

| 제제 (벽 두께) | pH  |          |           |           |
|-----------|-----|----------|-----------|-----------|
|           | 초기  | RT에서 6주째 | 54℃에서 2주째 | 54℃에서 4주째 |
| A (5 nm)  | 6.0 | 5.2      | 2.5       | 2.30      |

|            |     |     |     |      |
|------------|-----|-----|-----|------|
| B (10 nm)  | 6.9 | 6.0 | 2.5 | 2.12 |
| C (20 nm)  | 7.4 | 6.8 | 2.9 | 2.08 |
| D (100 nm) | --  | 6.4 | 6.0 | 5.9  |

[0072] 표 7에 도시된 바와 같이, 54 ℃에서 저장된 제제 A, B 및 C의 pH가 4주 후에 실질적으로 감소되었고 제제 D의 pH는 실질적으로 동일한 조건 하에 저장된 샘플들에서 실질적으로 일관성 있었다. 따라서, 제제 A, B 및 C 중의 마이크로캡슐의 입자 크기를 감소시키는 것은 pH 레벨에 부정적인 영향을 줄 수 있다.

[0073] 기존의 방법을 사용하여 2주, 4주 및 6주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 제제 A, B, C 및 D의 샘플들 중의 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실을 측정했다. 2주, 4주 및 6주의 기간 동안 상이한 온도에서 저장된 초기 제제 및 샘플들의 제제 A, B, C 및 D의 샘플들 중의 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실의 비교가 표 8에 도시된다.

표 8

[0074] 표 8 - 살충성 캡슐 제제의 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실의 측정

| 제제 (벽 두께)  | 클로르피리포스-메틸 함유량 (g/L) |           |     |           |      |
|------------|----------------------|-----------|-----|-----------|------|
|            | 초기                   | 54℃에서 2주째 |     | 54℃에서 4주째 |      |
|            |                      | g/L       | %손실 | g/L       | %손실  |
| A (5 nm)   | 201.8                | 196.5     | 2.6 | 189.0     | 6.3  |
| B (10 nm)  | 203.0                | 194.5     | 4.2 | 187.0     | 7.9  |
| C (20 nm)  | 202.1                | 188.3     | 6.8 | 179.8     | 11.0 |
| D (100 nm) | 196.2                | 196.2     | 0   | --        | --   |

[0075] 표 8에 도시된 바와 같이, 54 ℃에서 저장된 제제 A, B 및 C 중의 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실이 실질적으로 동일한 조건 하에서 저장된 샘플들에서의 시간 후 샘플 D에 대한 것보다 실질적으로 더 많았다. 따라서, 제제 A, B 및 C 각각에서의 마이크로캡슐 벽 두께를 감소시키는 것은 그 샘플들에서의 클로르피리포스-메틸 함유량의 손실을 증가시킬 수 있다.

[0076] 본 발명이 특정 실시양태들에서 설명되지만, 본 발명은 본 개시의 사상 및 범위 내에서 더 수정될 수 있다. 따라서 본 출원은 이러한 일반 원리를 사용하는 본 발명의 임의의 변형, 용도 또는 적응을 망라하도록 의도된다. 나아가, 본 출원은 본 발명이 속하고 첨부된 청구항의 제한범위 내에 있는 본 기술분야에서 잘 알려진 또는 관습적인 관행 내에 해당하듯이 본 개시로부터의 이러한 벗어남을 망라하도록 의도된다.

## 도면

### 도면1

