(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
A01N 25/28
B01J 13/02

(45) 공고일자 2004년08월16일
(11) 등록번호 10-0433160
(24) 등록일자 2004년05월17일

(21) 출원번호 10-1996-0020043
(22) 출원일자 1996년06월05일

(65) 공개번호 10-1997-0000032
(43) 공개일자 1997년01월21일

(30) 우선권주장 08/482586 1995년06월07일 미국(US)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 브라이언 에릭 베노프
미합중국 뉴우저어지주 07506 호오소온시 2번 제10 아바뉴 80

로빈 윌리엄 덱스터
미합중국 펜실베니아주 19067 야아들리시 프리덤 드라이브 541

(74) 대리인 차윤근

심사관 : 원종혁

(54) 마이크로캡슐 조성물의 제조방법

요약

본 발명은 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법, 이러한 마이크로캡슐 조성물을 사용하는 방법, 이러한 마이크로캡슐 조성물을 함유하는 조성물 및 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
계면 중합화에 의한 마이크로캡슐 조성물의 제조는 해당 분야에 잘 공지되어 있다(예를 들어, 미합중국 특허 제 3,577,515 호; 미합중국 특허 제 4,280,833 호 및 미합중국 특허 제 5,310,721 호를 참조). 이들 특허에서, 마이크로캡슐 조성물은 여러 유화제를 함유하는 유액, 제 1 벽 형성 성분, 캡슐에 싸이는 물질 및 물을 보완적인 제 2 벽 형성 성분과 반응시키는 유사한 방식으로 제조된다.
이들 특허들 간의 주요한 차이점은 유화제의 선택이다; 미합중국 특허 제 3,577,515 호는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 알코올, 겔라틴 및 메틸셀룰로즈의 사용을 개시하고, 미합중국 특허 제 4,280,833 호는 리그닌 설포네이트의 염의 사용을 개시하고, 미합중국 특허 제 5,310,721 호는 스티렌-말레산 무수물의 공중합체의 부분적인 에스테르의 염의 사용을 개시한다.

이러한 방법이 특정 마이크로캡슐 조성물의 제조에는 유용하지만, 쉽게 결정화하지 않는 활성 물질의 고 농도를 함유하는 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법(여 러 가지 유화제를 사용한다)에 대한 필요가 해당 분야에 여전히 존재한다.
따라서, 본 발명의 목적은 활성 성분의 고 농도를 함유하고, 쉽게 결정화하지 않으며 여러 가지 유화제를 사용하여 제조될 수 있는 안정한 마이크로캡슐 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
또한, 본 발명의 목적은 활성 약제의 신속한 방출 및 감소된 착색 특성을 갖는 농업용 마이크로캡슐 조성물을 제공하는 것이다.
본 발명의 그러한 및 다른 목적은 하기에 놓인 발명의 상세한 설명으로부터 보다 명백해질 것이다.
본 발명은 마이크로캡슐 형성에 앞서 염 또는 염의 혼합물을 사용하는 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
특별하게는, 본 발명은 하기로 구성된 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:
(a) 염 또는 염의 혼합물 및 유화제 또는 유화제의 혼합물을 함유하는 수용액을 제공하고;
(b) 제 1 반응성 벽 형성 성분 및 염 수-비혼화성 물질(salt water-immiscible material)을 함유하는 염 수-비혼화성 용액을 교반하며 수용액 중에 분산시켜 분산액을 형성한 다음;
(c) 제 1 반응성 벽 형성 성분과 반응하는 제 2 반응성 벽 형성 성분을 교반하며 단계(b)의 분산액에 첨가하여, 염 수-비혼화성 물질에 대해 중축합 외피 벽을 형성한다.
본 발명은 또한 마이크로캡슐 조성물의 살충제 용도, 마이크로캡슐 조성물을 함유하는 살충제 조성물 및 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐에 관한 것이다.
본 발명은 염 수용액 중에 현탁된 중축합물의 외피 벽 내에 염 수-비혼화성 물질을 함유하는 마이크로캡슐을 갖는 조성물의 제조 방법을 제공하고, 그 방법은: 염 또는 염의 혼합물 및 유화제 또는 유화제의 혼합물을 함유하는 수용액을 제공하고; 외피 벽을 형성하기 위해 필요한 제 1 반응성 성분 및 염 수-비혼화성 물질을 함유하는 염 수-비혼화성 용액을 교반하며 수용액 중에 분산하여 분산액을 형성한 다음; 제 1 반응성 성분과 반응하는, 외피 벽을 형성하기 위해 필요한 제 2 반응성 성분을 교반하며 분산액에 첨가하여, 염 수-비혼화성 물질에 대한 중축합 외피 벽을 형성하는 것으로 구성된다.
놀랍게도, 본 발명의 방법이 물리적 및 화학적으로 안정한 마이크로캡슐 조성물을 제공하는 것이 발견되었다. 본 발명의 마이크로캡슐 조성물의 안정성은 조성물의 제조에 사용된 방법에서 염 및 염의 혼합물을 사용함에 의해 성취된다. 염 및 염의 혼합물은 캡슐에 싸이는 물질의 수용성을 감소시키고, 이로 인해, 본 발명의 마이크로캡슐 조성물 내에 존재하는 캡슐에 싸이지 않은 물질의 양을 감소시킨다. 결정의 성장의 가능성이 매우 감소하기 때문에, 본 발명의 조성물 내에 존재하는 캡슐에 싸이지 않은 물질의 양에서의 감소는 매우 바람직하고 많은 경우, 모두 제거될 수 있다.
유리하게, 본 발명의 방법은 고 농도의 염 수-비혼화성 물질을 함유할 수 있 는 마이크로캡슐 조성물 제공한다. 마이크로캡슐이 형성된 후 염을 첨가하는 것, 즉 후-첨가가 공지되어 있고; 염의 후-첨가는 조성물의 총 용적을 증가시켜, 조성물 내에 존재하는 염 수-비혼화성 물질의 농도를 감소시킨다. 게다가, 특정 염, 특히 황산 마그네슘 및 염화 칼슘의 후-첨가는 마이크로캡슐 조성물의 물리적 및 화학적 안정성을 심각하게 감소시키는 발열성 수화 반응을 일으키므로 실용적이지 않다. 그러나, 본 발명은 황산 마그네슘 및 염화 칼슘의 사용을 허용한다. 본 기술분야에서는 본 발명에서와 같이 마이크로캡슐이 형성되기 전에 염을 첨가하는 것에 관해 개시한 바가 없다.
본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 염은 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 질산 리튬, 질산 나트륨, 질산 칼륨, 황산 리튬, 황산 나트륨, 황산 칼륨, 인산 일수소 나트륨, 인산 일수소 칼륨, 인산 이수소 나트륨, 인산 이수소 칼륨 등의 알칼리 금속 염; 염화 마그네슘, 염화 칼슘, 질산 마그네슘, 질산 칼슘, 황산 마그네슘 등의 알칼리 토류 금속 염; 염화 암모늄, 황산 암모늄, 인산 일수소 암모늄, 인산 이수소 암모늄 등의 암모늄 염을 포함한다. 본 발명내의 사용에 바람직한 염은 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 칼슘 및 황산 마그네슘을 포함하고, 이중 황산 마그네슘이 특히 바람직하다.
놀랍게도, 안정한 마이크로캡슐 조성물이 매우 여러 가지의 유화제를 사용하여 제조될 수 있다는 것이 발견되었다. 특히, 에톡실화된 리그노설폰산 염, 리그노설폰산 염, 산화된 리그닌, 리그닌 염, 스티렌-말레산 무수물 공중합체의 염, 스티렌-말레산 무수물 공중합체의 부분적인 에스테르의 염, 폴리아크릴산의 부분적 염, 폴리아크릴산 삼원중합체의 부분적 염 등과 같은 유화제가 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합하다. 전술된 유화제에서, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 및 암모늄 염이 일반적으로 바람직하고, 나트륨 및 마그네슘 염이 특히 바람직하다. 본 발명의 사용에 바람직한 유화제는 에톡실화된 리그노설폰산 염, 리그노설폰산 염 및 산화된 리그닌을 포함하고, 에톡실화된 리그노설폰산 염이 더 바람직하고, 에톡실화된 리그노설폰의 나트륨 염이 가장 바람직하다.
본 발명의 수용액은 바람직하게는 약 5 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 약 15 중량% 내지 30 중량%의 염 또는 염의 혼합물을 함유한다. 5% 염 이하에서, 본 발명의 이점은 덜 분명하고, 30% 이상에서, 용액의 과포화의 위험이 증가된다. 수용액은 또한 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 약 1 중량% 내지 3 중량%의 유화제 또는 유화제의 혼합물을 함유한다.
일반적으로, 약 65℃ 이하의 융점을 갖거나 염 수-비혼화성 용매 내에 용해될 수 있고, 제 1 반응성 벽 형성 성분과 적합한 임의의 염 수-비혼화성 물질은 본 발명의 방법에 의해 캡슐에 싸일 수 있다. 따라서, 물질의 용해성이 본 방법의 염수내에서 일반적으로 낮아지게 되므로, 매우 다양한 물질이 본 발명의 방법에 의해 캡슐에 싸일수 있다. 특히, 농약, 약제학적 화합물, 염료, 잉크, 방향제 등과 같은 염 수-비혼화성 물질을 함유하는 마이크로캡슐이 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명은 특히 제초제, 살충제, 진드기구제제, 살선충제, 살진균제, 식물 생장 촉진제, 완화제, 살조제, 연체동물 구제제, 살균제, 외부기생충 구제제 등과 같은 염 수-비혼화성 농약을 함유하는 마이크로캡슐의 제조에 적합하다.

본 발명의 방법은 특히 제초제 화합물 및 살충제 화합물을 함유하는 마이크로캡슐의 제조에 적합하다. 본 발명에서 사용하기에 특히 적합한 제초제 화합물은 펜디메탈린 및 트리플루랄린과 같은 디니트로아닐린 화합물 및 아라클러, 메토라클러 및 프로파클러와 같은 할로아세트아닐리드 화합물을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 특히 적합한 살충제 화합물은 테르부폰, 말라티온, 클로르피리포스, 디아지논 및 프로페노포스와 같은 인산 에스테르 화합물 및 사이페르메트린, α-사이페르메트린 및 페르메트린과 같은 파이레트로이드 화합물을 포함한다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐 조성물은 바람직하게는 약 5 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 약 20 중량% 내지 50 중량%의 염 수-비혼화성 물질을 함유한다.

염 수-비혼화성 용액은 염 수-비혼화성 물질의 융점 보다 높은 온도에서 제 1 반응성 벽 형성 성분을 염 수-비혼화성 물질과 혼합함으로써 제조된다. 다른 방법으로는, 염 수-비혼화성 용액은 제 1 반응성 벽 형성 성분을 적합한 염 수-비혼화성 용매 내에서의 염 수-비혼화성 물질과 혼합함으로써 제조될 수 있다.

사용하기에 적합한 염 수-비혼화성 용매는 본 발명의 방법에서 사용되는 임의의 성분과 원치 않는 반응을 하지 않는 용매를 포함한다. 적합한 용매는 염 수-비혼화성 탄화수소, 방향족 탄화수소, 염소화된 탄화수소, 염소화된 방향족 탄화수소, 케톤, 장쇄 에스테르 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 중축합 외피 벽은 임의의 공지된 외피 벽 물질일 수 있고, 바람직하게는, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리카르보네이트 또는 폴리설폰아 미드이고, 폴리우레아 외피 벽이 특히 바람직하다. 중축합 외피 벽은 해당분야에 잘 공지된 반응성 성분으로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는, 중축합 외피 벽은 폴리이소시아네이트, 폴리애시드 클로라이드, 폴리클로로포르메이트 및 폴리설포닐클로라이드으로 구성되는 군으로부터 선택된 제 1 반응성 성분을 폴리아민 및 폴리올으로 구성되는 군으로부터 선택된 보조적인 제 2 반응성 성분과 반응시켜 적절한 중축합 외피 벽을 형성함으로써 제조될 수 있다. 본 발명의 바람직한 방법에서, 폴리이소시아네이트는 폴리아민과 반응하여 폴리우레아 외피 벽을 형성한다.

사용하기에 적합한 폴리이소시아네이트는 시아네이트기가 지방족기 또는 방향족기에 부착된 디- 및 트리이소시아네이트를 포함한다. 적합한 폴리이소시아네이트는 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메텐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메토시-4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4',4'-트리페닐메탄 트리이소시아네이트 등을 포함하고, 폴리메틸렌 폴리페닐렌 이소시아네이트가 바람직하다.

본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 폴리아민은 에틸렌디아민, 프로필렌-1,3-디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디아민, 1,3-페닐렌디아민, 2,4- 및 2,6-톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 포함하고, 1,6-헥사메틸렌디아민이 바람직하다. 그러한 폴리아민의 염산 염도 또한 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.

다양한 외피 벽 두께가 본 발명에 따라 성취된다. 일반적으로, 벽 두께는 마이크로캡슐을 위한 원하는 적용에 대하여 선택된다. 염 수-비혼화성 용액은 바람직하게는 약 1 중량% 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 약 2 중량% 내지 8 중량%의 제 1 반응성 벽 형성 성분을 함유한다. 제 2 반응성 벼 형성 성분은 염 수-비혼화성 용액의 양에 대해 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 약 0.6 중량% 내지 3 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 방법은 염의 용해성을 증가시키고, 염 수-비혼화성 물질을 액체상태로 유지시키고, 벽 형성 반응율을 강화하기 위해, 일반적으로 승온에서 수행된다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 약 35℃ 내지 85℃의 온도에서 수행되고, 더 바람직하게는 약 50℃ 내지 65℃의 온도에서 수행된다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 마이크로캡슐은 바람직하게는 약 3㎛ 내지 50㎛, 더 바람직하게는 약 5㎛ 내지 15㎛의 메디안 직경을 갖는다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐에 관한 것이다. 유리하게, 본 발명의 방법 동안, 염 수(salt water)의 소량이 마이크로캡슐 내로 첨가될 수 있다는 것이 발견되었다. 마이크로캡슐 내로의 소량의 염 수의 첨가의 이점의 하나는 마이크로캡슐 성분의 방출속도가 물로 희석됨에 따라 증가되는 것이다. 그러한 특성은 본 발명의 마이크로캡슐이 특히 빠른 방출을 유구하는 농업적 적용을 위해 유용하게 한다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 마이크로캡슐화되는 살충 유효량의 마이크로캡슐화된 살충제를 해충 지역에 적용함으로써, 잡초, 곤충, 진드기, 진균, 선충 등의 해충을 제어하기 위한 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 원치 않는 식물종을 방제하는 방법을 제공하고, 이 방법은 식물의 잎에 또는 식물의 종자나 다른 증식 기관이 묻혀있거나 잠겨있는 토양 또는 물에, 본 발명의 방법에 의해 마이크로캡슐화되는 제초 유효량의 마이크로캡슐화된 제초제를 적용하는 것으로 구성된다.

본 발명은 또한 농업적으로 허용되는 불활성 고체 또는 액체 담체 및 본 발명의 방법에 의해 마이크로캡슐화되는 살충 유효량의 마이크로캡슐화된 살충제로 이루어지는 살충제 조성물을 제공한다. 유리하게, 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐 조성물은 살충제 조성물로 직접 사용될 수도 있고, 사용을 위해 물로 희석될 수도 있다. 다른 방법으로는, 침강 방지제, 염, 소포제, 계면활성제, pH-조정제, 동결방지제 등과 같은 보조제가 본 발명의 방법에 의해 제조되는 마이크로캡슐 조성물에 첨가되어 농축된 마이크로캡슐 살충제 조성물을 형성할 수 있다. 특히, 본 발명은 약 90 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 약 95 중량% 내지 99 중량%의, 내부의 염 수-비혼화성 물질이 제초제인 마이크로캡슐 조성물; 약 1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 5 중량%의, 약 1 중량% 내지 5 중량%의 침강방지제, 약 0.5 중량% 이하의 소포제를 함유하는 수용액으로 구성되는 농축된 마이크로캡슐 제초제 조성물을 제공한다.

원한다면, 마이크로캡슐을 여과와 같은 해당분야에 공지된 방법에 의해, 본 발명의 방법에 의해 제도된 마이크로캡슐 조성물에서 분리하여 저장-안정성의 유동가능한 분말을 수득할 수 있다.

특정 제초제 조성물의 적용과 관련된 문제의 하나는 비-표적 영역의 착색이 일어나는 것이다. 착색은 특정 잔디밭 및 풀밭 제초제 조성물이 적용될 때 비닐 축선 및 콘크리트와 같은 특정 비-표적 영역이 쉽게 착색되므로 특히 곤란하다. 특히, 펜디메탈린과 같은 특정 디니트로아닐린 제초제는 바람직하지 않은 착색을 일으킨다. 유리하게, 펜디메탈린과 같은 상업적으로 이용가능한 제초제의 조성물의 사용과 관련되는 착색의 문제는 제초제가 본 발명의 방법에 따라 제조되는 마이크로캡슐의 형태로 적용될 때, 상당히 감소되거나, 그렇지 않으면 모두 제거되는 것이 발견되었다.
본 발명의 추가의 이해를 촉진하기 위해, 하기의 실시예가 우선 발명의 더 특정한 상세한 설명의 목적으로 제공된다. 본 발명은 실시예에 의해 한정되지 않으며, 발명의 전 범위는 특허 청구에서 한정된다.

실 시 예 1

마이크로캡슐 조성물의 제조

염화 나트륨(35g), CYPRES ? 48 (4.25g) 및 물(150g)의 혼합물을 60°C로 가열하고, 교반하여 수용액을 수득한다. 염 수-비혼화성 용액(미리 펜디메탈린(140g), 및 1.73g의 MONDUR ? MRS (Mobay Corp. 피츠버그, PA에서 제조된 4,4'-디페닐 디이소시아네이트 중합체)의 혼합물을 60°C로 가열하여 제조된)을 수용액에 첨가하고 교반하여 유액을 형성한다. 그 다음, 교반 속도를 감소하고, 물(5.6g)내의 1,6-헥사메틸렌디아민 (HMDA, 0.6g)의 용액을 교반되는 유액에 첨가 하고, 결과의 혼합물을 약 2시간 교반하여 표 II에서 1번 조성물로 나타낸 마이크로캡슐 조성물을 형성한다.
표 I에 작성된 성분을 사용하지만 본질적으로 같은 과정을 사용하여, 표 II에서 2-40번 조성물로 나타낸 마이크로캡슐 조성물을 수득한다. 부가의 성분이 사용될 때에는, 염 수-비혼화성 용액의 첨가에 앞서 수용액에 첨가한다.

표 I

제초제

a. 펜디메탈린

b. 트리플루랄린

염

c. 염화 나트륨

d. 염화 칼슘

e. 염화 칼륨

f. 황산 마그네슘

g. 황산 나트륨

유화제

h. CYPRES® 48, 말레산 무수물 공중합체의 나트륨 염, CYTECH Industries Inc., West Patterson, NJ에서 제조.

i. REAX® 88B, 리그노설폰산의 나트륨 염, Westvaco, Charleston Heights, SC에서의 제조.

j. INDULIN®C, 리그닌의 나트륨 염, Westvaco, Charleston Heights, SC에서 제조.

k. REAX® 825E 1.2몰의 에톡실화, 에톡실화된 리그노설폰산의 소듐 염, Westvaco, Charleston Heights, SC에서 제조.

l. REAX® 825E 2.4몰의 에톡실화, 에톡실화된 리그노설폰산의 나트륨 염, Westvaco, Charleston Heights, SC에서 제조

m. REAX® 825E 3.6몰의 에톡실화, 에톡실화된 리그노설폰산의 나트륨 염, Westvaco, Charleston Heights, SC에서 제조.

n. LIGNOTECH®, 산화된 Kraft 리그닌의 나트륨 염, Lignotech(USA), Rothschild, WI에서 제조.

o. XSMA® 15000; 1.5:1.0 스티렌/말레산 무수물 공중합체, Atochem Inc., Malvern, PA에서 제조.

p. XSMA® 10000; 1.0:1.0 스티렌/말레산 무수물 공중합체, Atochem Inc , Malvern, PA에서 제조.

q. GOODRITE® K-732, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴 산의 혼합물, BF Goodrich Co., Brecksville, OH에서 제조.

r. GOODRITE® K-798, 부분적으로 중화된 아크릴 삼원중합체, BF Goodrich CO., Brecksville, OH에서 제조.

s. SMA® 3000A, 338g의 물, 40g의 SMA® 3000A (스티렌-말레산 무수물 중합체, Atochem Inc., Malvern, PA에서 제조) 및 29.8g의 50% 나트륨 하이드록사이드 용액으로부터 제조된 10% 용액.

부가의 성분

t. THIND® 30, 실리콘 소포제, Harcros Chemicals Inc., Kansas City, KS에서 제조.

u. 10% HCl 용액.

v 50% 나트륨 하이드록사이드 용액.

표 II

마이크로캡슐 조성물

조성물 번호	성분/중량/중량% 제초제	염	유화제	MONDUR®MRS	HMDA	물	기타
1	a/41.52	c/10.38	h/1.26	0.51	0.18	46.15	-
2	a/41.52	c/10.38	i/1.26	0.51	0.18	46.15	-
3	a/39.09	c/15.63	h/1.19	0.48	0.17	43.44	-
4	a/39.09	c/15.63	i/1.19	0.48	0.17	43.44	-
5	a/41.52	c/10.38	j/1.26	0.51	0.18	46.15	-
6	a/39.09	c/15.63	j/1.19	0.48	0.17	43.44	-
7	a/41.52	c/10.38	k/1.26	0.51	0.18	46.15	-
8	a/41.52	c/10.38	l/1.26	0.51	0.18	46.15	-
9	a/41.52	c/10.38	m/1.26	0.51	0.18	46.15	-
10	a/41.52	c/10.38	n/1.26	0.51	0.18	46.15	-
11	a/41.52	c/10.38	o/1.26	0.51	0.18	46.15	-
12	a/41.52	c/10.38	p/1.26	0.51	0.18	46.15	-
13	a/41.52	c/10.38	q/1.26	0.51	0.18	46.15	-
14	a/39.09	d/15.63	m/1.19	0.48	0.17	43.44	-
15	a/40.33	d/12.96	m/1.22	0.50	0.17	44.80	-
16	a/41.32	c/10.33	i/1.26	0.51	0.18	45.75	u/0.64
17	a/39.54	e/14.12	i/1.21	0.49	0.17	43.78	u/0.69
18	a/47.33	d/8.79	h/1.30	0.70	0.24	41.58	t/0.06
19	a/47.35	d/8.80	h/1.30	0.85	0.29	41.35	t/0.06
20	a/40.77	f/9.72	m/1.08	1.48	0.51	46.39	t/0.06
21	a/49.04	f/8.36	m/0.93	1.27	0.44	39.91	t/0.05
22	a/40.21	c/10.05	q/1.29	0.50	0.17	44.69	u/2.11 v/0.98
23	a/41.23	c/10.31	r/1.33	0.51	0.18	45.83	u/0.20 v/0.42
24	a/47.50	d/12.26	s/3.68	0.74	0.26	35.50	t/0.06
25	a/46.91	d/11.94	h/0.33	0.74	0.26	39.78	t/0.05
26	a/48.48	g/8.98	h/0.34	0.76	0.26	41.12	t/0.06
27	a/48.21	c/9.49	h/0.34	0.76	0.26	40.89	t/0.06
28	a/46.55	f/11.85	i/1.08	0.73	0.25	39.48	t/0.05
29	a/46.55	d/11.85	i/1.08	0.73	0.25	39.48	t/0.05
30	a/48.11	g/8.91	i/1.11	0.76	0.26	40.80	t/0.06
31	a/47.84	c/9.41	i/1.11	0.75	0.26	40.57	t/0.06
32	b/35.57	c/11.32	i/1.38	0.43	0.15	50.27	u/0.88
33	b/41.16	c/10.29	i/1.26	0.51	0.18	45.74	u/0.87
34	a/44.40	f/8.63	m/0.99	2.79	0.97	42.15	t/0.06
35	a/44.42	f/8.48	m/0.99	3.50	1.22	41.38	t/0.01
36	a/44.42	f/9.85	m/0.99	2.22	0.78	41.73	t/0.01
37	a/47.24	c/9.29	i/1.09	1.49	0.51	40.32	t/0.05
38	a/46.65	c/9.18	i/1.08	2.20	0.76	40.07	t/0.05
39	a/45.98	f/11.71	i/1.06	1.45	0.50	39.24	t/0.05
40	a/45.43	f/11.57	i/1.05	2.15	0.74	39.02	t/0.05

실 시 예 2

농축된 마이크로캡슐 조성물의 제조

염화 나트륨(21g) 및 2% KELZAN ? S (잔탄 검 침강방지제, Kelco, San Diego, CA에서 제조) 용액(12g)을 337.2g의 1번 조성물(실시예 1 로부터)에 첨가하고 교반하여 표 III에서 41번 조성물로 나타낸 농축된 마이크로캡슐 조성물을 형성한다.

실시예 1로부터 적절한 마이크로캡슐 조성물 및 KELZAN ? S 용액을 단독으로 또는 부가의 염과 배합하여 사용하지만, 본질적으로 같은 과정을 사용하여, 표 III에서 42번 내지 48번으로 나타낸 농축된 마이크로캡슐 조성물을 수득한다.

표 III

농축된 마이크로캡슐 조성물

성분/중량/중량%

조성물 번호	제초제	염	유화제	MONDUR®MRS	HMDA	물	KELZAN®S	기타
41	a/37.82	c/15.13	h/1.15	0.47	0.16	45.21	0.06	-
42	a/37.82	c/15.13	i/1.15	0.47	0.16	45.21	0.06	-
43	a/37.82	c/15.13	j/1.15	0.47	0.16	45.21	0.06	-
44	a/43.75	f/8.50	m/0.98	2.75	0.96	42.98	0.03	t/0.06
45	a/43.78	f/8.36	m/0.98	3.45	1.20	42.20	0.03	t/0.01
46	a/44.74	c/10.36	i/1.04	0.70	0.24	42.80	0.06	t/0.05
47	a/44.22	c/10.24	i/1.02	1.39	0.48	41.10	0.06	t/0.05
48	a/43.70	c/10.12	i/1.01	2.06	0.71	40.86	0.06	t/0.05

실 시 예 3

마이크로캡슐 조성물의 착색 특성의 평가

본 실시예는 본 발명의 마이크로캡슐 조성물을 함유하는 펜디메탈린이, PROWL ? 3.3EC (상업적인 펜디메탈린 유화가능한 농도 조성물, American Cyanamid Company, Wayne, NJ에서 제조)와 비교될 때, 착색을 상당히 덜 일으키는 것을 설명한다. 하기의 시험에서, 적절한 시약 조성물(각각 약 507 ℓ)의 3적을 폴리비닐클로라이드 테이프(SCOTCH ? 상표 테이프, core series 2-0300, 3M, St. Paul, MN)에 떨어뜨리고, 건조한다. 실온에서 1시간동안 방치한 다음, 테이프상의 잔류물을 물로 세척한다. 그 다음, 테이프상에 남은 착색을 시각적으로 0 내지 10의 선형 눈금(0은 착색되지 않았음을, 10은 PROWL ? 3.3EC에 의해 발생하는 100% 짙은 황색 착색을 나타낸다)상에 평가한다. 결과를 표 IV에 요약한다. 표 IV에서의 데이터는 표 II에 주어진 번호에 의해 기록된다.

표 IV의 데이터로부터 보여질 수 있는 것처럼, 본 발명의 마이크로캡슐 조성물은 PROWL ? 3.3EC과 비교할 때, 상당히 덜 착색된다.

표 IV

착색 평가

조성물 번호	평 가
25	<1
26	5-6
27	<1
28	1
29	1
30	5
31	2
37	1
38	<1
39	0
40	0
PROWL®3.3EC	10

실 시 예 4

결정 성장의 평가

본 실시예는 염 또는 염의 혼합물이 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법에서 사용될 때, 결정 성장이 상당히 감소된다는 것을 설명한다. 하기의 시험에서, 적절 한 마이크로캡슐 조성물의 샘플(약 30g)을 유리병에 붓고, 유리병을 시험실 내에 놓는다. 샘플을 0°C 내지 40°C의 온도 사이클에 돌리고, 각 사이클을 약 24시간으로 한다. 몇주 후, 샘플을 제거하고, 광학 현미경으로 결정 성장을 평가한다. 결과를 표 V에 요약하였다. 표 V에서 데이터는 표 II에 주어진 조성물 번호로 기록된다. 대조 조성물은 염을 사용하지 않고, 실시예 1의 과정에 따라 제조한다.

대조 조성물

성 분	중량/중량%
펜디메탈린	45.86
REAX(상표)88B	1.40
MONDUR(상표)MRS	0.57
HMDA	0.29
10% 염산	0.81
물	51.07

표 V

결정 성장 평가

조성물 번호	사이클 시간(주)	결정 성장 관찰
16	3	약간의 작은 결정
28	9	결정 없음
39	9	결정 없음
40	9	결정 없음
대조	3	많은 큰 결정

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 암모늄, 염화 마그네슘, 염화 칼슘, 질산 리튬, 질산 나트륨, 질산 칼륨, 질산 마그네슘, 질산 칼슘, 황산 리튬, 황산 나트륨, 황산 칼륨, 황산 암모늄, 황산 마그네슘, 인산 일수소 나트륨, 인산 일수소 칼륨, 인산 일수소 암모늄, 인산 이수소 나트륨, 인산 이수소 칼륨 및 인산 이수소 암모늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 염 또는 상기 염의 혼합물을 5 내지 30중량%, 및 유화제 또는 유화제의 혼합물을 0.5 내지 5중량%로 함유하는 수용액을 제공하고;

(b) 제 1 반응성 벽 형성 성분 및 농약을 함유하는 염 수-비혼화성 용액(a salt water-immiscible solution)을 교반하며 수용액 중에 분산시켜 분산액을 형성한 다음;

(c) 제 1 반응성 벽 형성 성분과 반응하는 제 2 반응성 벽 형성 성분을 교반하며 단계 (b)의 분산액에 첨가하여, 농약 주위로 중축합물 외피 벽을 형성시킴을 특징으로 하는 마이크로캡슐 조성물의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 농약이 제초제 또는 살충제인 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 제초제가 디니트로아닐린 화합물 및 아세트아닐리드 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 살충제가 인산 에스테르 화합물 및 파이레트 로이드(pyrethroid) 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 디니트로아닐린 화합물은 펜디메탈린 및 트리플루랄린으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 아세트아닐리드 화합물은 아라클러(alachlor) 및 메토라클러(metolachlor)로 구성되는 군으로부터 선택되고, 인산 에스테르 화합물은 테르부포스(terbufos), 말라티온(malathion) 및 클로르파이리포스(chlorpyrifos)로 구성되는 군으로부터 선택되고, 파이레트로이드 화합물은 사이페르메트린, α-사이페르메트린 및 페르메트린으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 중축합물이 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리카르보네이트 및 폴리설폰아미드로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5.

제 1 항의 방법에 의해 제조되는 중축합물 외피 벽 내에 염 수-비혼화성 물질을 포함하는 마이크로캡슐.

청구항 6.

제 1 항의 방법에 의해 마이크로캡슐화되는 마이크로캡슐화된 살충제를 살충 유효량으로 해충 지역에 적용함을 특징으로 하는 구충 방법.

청구항 7.

90 내지 99중량%의 제 1 항의 방법에 따라 제조되는 마이크로캡슐화된 제초제, 및 1 내지 10중량%의 수용액을 함유하는 제초제 조성물로서, 상기 수용액은 1 내지 5중량%의 침강방지제 및 0.5중량%이하의 소포제를 함유하는 제초제 조성물.