(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월15일
(11) 등록번호 10-0766638
(24) 등록일자 2007년10월05일

(51) Int. Cl.
A01N 25/04(2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7006347
(22) 출원일자 2002년05월17일
심사청구일자 2005년11월16일
번역문제출일자 2002년05월17일
(65) 공개번호 10-2002-0059748
공개일자 2002년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/011334
국제출원일자 2000년11월16일
(87) 국제공개번호 WO 2001/35738
국제공개일자 2001년05월25일
(30) 우선권주장
09/442,822 1999년11월18일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0933025 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자
아펜,미하엘
독일55131마인쯔라테나우스트라쎄8
하스이,히다에끼
일본아이찌껭아쯔미군다하라쪼오사와3-168
모또요시,마사또시
일본도요하시쯔쯔지가오까2-21-6
(74) 대리인
김영, 장수길

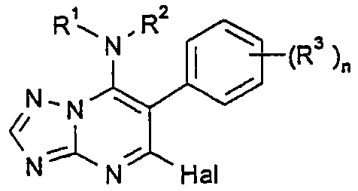
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 장정숙

(54) 비수성 농축 수면 전개제 조성물

(57) 요 약

비수성이며 안정한 농축 단일상의 수면 전개제 (SO) 제제에 관한 것이다. SO 제제는 활성 성분인 하기 화학식 I 의 화합물과 1종 이상의 식물성유 및 극성 비프로톤성 유기 용매를 포함한다. 또한 임의로, SO 제제는 1종 이상의 메틸화 식물성유를 가질 수 있다. SO 제조물은 벼의 수생 환경에서 도열병 살진균제로서 유용하다.

<화학식 I>



(56) 선행기술조사문헌

EP 0456198 A

WO 98/16102 A

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 인도네시아, 인도, 그라나다, 감비아, 크로아티아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 가나, 벨리제, 모잠비크

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 순수한 식물성유 중의 용해도가 100 g/L 미만이고, 물 중에 사실상 불용성인, 1종 이상의 작물 보호 활성 화합물 15 내지 400 g/L;

(b) 1종 이상의 식물성유 300 내지 700 g/L; 및

(c) 1종 이상의 극성 비프로톤성 유기 용매 30 내지 200 g/L;

를 제제 중의 모든 성분의 합이 총 1 리터가 되도록 포함하는, 작물 보호 활성 화합물의 비수성 안정한 농축 단일상의 수면 전개제 (spreading oil, SO) 제제.

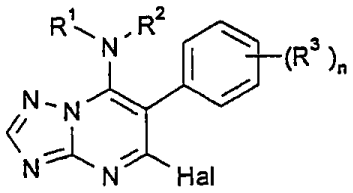
청구항 2

제1항에 있어서, (d) 1종 이상의 메틸화 식물성유 100 내지 450 g/L를 더 포함하는 SO 제제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 작물 보호 활성 화합물 (a)가 하기 화학식 I 의 트리아졸로피리미딘을 1종 이상 포함하는 SO 제제.

<화학식 I>



식 중, R^1은 C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 할로알킬기 또는 C_{3-8} 시클로알킬기를 나타내고, R^2는 수소 원자를 나타내거나, R^1과 R^2가 그 사이에 있는 질소 원자와 함께 4-메틸피페리딘 고리를 나타내고,

R^3기는 2-, 4- 및 6- 위치에 붙은 불소 원자 또는 염소 원자 또는 C_{1-6} 알콕시기를 나타내며,

n은 0 내지 5의 정수를 나타내고,

Hal은 할로겐 원자를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 식물성유 (b)가 올리브유, 대두유, 오렌지유 및 해바라기유로 구성된 군에서 선택되는 것인 SO 제제.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 식물성유 (b)가 트리글리세리드 또는 주로 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산의 지방산으로 구성된 트리글리세리드의 혼합물인 SO 제제.

청구항 6

제1항에 있어서, 작물 보호 활성 화합물 (a) 대 상기 식물성유 (b)의 비율이 1:50 내지 1:1인 SO 제제.

청구항 7

제1항에 있어서, 극성 비프로톤성 유기 용매 (c)가 N-C_{1-14}알킬피롤리돈, N-C_{5-8}시클로알킬피롤리돈, γ-부티로락톤 및 시클로헥사논으로 구성된 군에서 선택되는 것인 SO 제제.

청구항 8

제7항에 있어서, 극성 비프로톤성 유기 용매 (c)가 N-옥틸피롤리돈 또는 N-도데실피롤리돈인 SO 제제.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 메틸화 식물성유 (d)가 C_{10}-메틸화 지방산인 SO 제제.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 메틸화 식물성유 (d)가 야자핵기름에서 수득한 메틸 에스테르인 SO 제제.

청구항 11

제1항의 SO 제제를 물에 처리하여 유성막이 수면에 퍼져 상기 SO 제제에 함유된 활성 성분이 식물과 접촉하는 것을 포함하는, 수생 환경에서 식물병 및(또는) 병해충을 방제하는 방법.

청구항 12

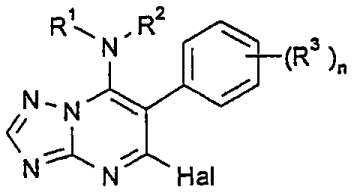
벼의 수생 환경에서

(i) 1종 이상의 식물성유, 및

(ii) 1종 이상의 극성 비프로톤성 유기 용매

를 주성분으로 포함하는 혼합물 중에 용해된 1종 이상의 화학식 I의 화합물 유효량을 적용하는 것을 포함하는, 하기 화학식 I 화합물의 효능을 강화하는 방법.

<화학식 I>



식 중, R^1, R^2, R^3, Hal 및 n은 제3항에 정의된 의미임.

청구항 13

제6항에 있어서, 작물 보호 활성 화합물 (a) 대 상기 식물성유 (b)의 비율이 1:30 내지 1:5인 SO 제제.

청구항 14

제1항, 제3항 내지 제8항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, (d) 1종 이상의 메틸화 식물성유를 더 포함하는 SO 제제.

청구항 15

제11항에 있어서, SO 제제가 (d) 1종 이상의 메틸화 식물성유를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 혼합물이 (iii) 1종 이상의 메틸화 식물성유를 더 포함하는 것인 방법.

명 세 서

배 경 기 술

<1> 본 발명은 비수성의 안정한 저장성을 가지는 작물 보호 활성 성분용 수면 전개제 (spreading oil, SO) 조성물

및 병해충 방제를 위한, 특히 수생 환경에 농약을 적용하는데 있어서의 그 용도에 관한 것이다.

<2> 그러나 지금까지 농약은 보통 물 또는 주입액에 활성 성분을 방출하는 용해성, 분산성 또는 흡수성 입제의 형태, 특히 활성 성분을 수면에 분산시키는 유제 제형의 형태로 논에 살포하는 것이 보통이었다(예, 제 EP 0 206 987호).

<3> 유럽 특허 출원 제 EP 0 415 569호는 수생 환경에 적용하기 위한 고형 담체, 활성 성분으로서 살진균제인 아족시스트로빈 (제 EP 0 382 375호) 및 상기 활성 성분과 섞일 수 있거나 분산시킬 수 있는 오일을 포함하는 살진균 조성물을 제안하였다.

<4> 식물 보호제의 효능은 활성 성분이 입자 형태일 때보다 용해된 형태로 적용될 때 더 높다는 것은 잘 알려져 있다. 용해된 형태로 활성 성분을 적용하는 한 가지 환경 친화적인 방법은 식물성유에 녹이는 것이다. 그러나, 대부분의 식물 보호제는 식물성유에 높은 용해도를 보이지 않는다.

<5> 쉽고 안전한 조작과 식물 보호제의 효능 개선에 대한 필요라는 관점에서 볼 때, 수면 전개제에 비교적 높은 농도의 식물 보호제를 포함하는 논에 적용하기 위한 SO 제형의 개발이 요구되고 있다.

<6> <발명의 개요>

<7> 본 발명은 수생 환경에서 작물 보호 활성 화합물의 적용을 위한,

<8> (a) 1종 이상의 작물 보호 활성 화합물 15 내지 400 g/L;

<9> (b) 1종 이상의 식물성유 300 내지 700 g/L;

<10> (c) 1종 이상의 극성 비프로톤성 유기 용매 30 내지 200 g/L;

<11> (d) 임의로는 1종 이상의 메틸화 식물성유

<12> 를 제제 중의 모든 성분의 합이 총 1 리터가 되도록 포함하는, 단일상의 비수성 농축 수면 전개제 (SO)에 관한 것이다. 본 발명의 다른 측면은 이 SO 제제의 제조 방법이다.

<13> 또한, 본 발명은 수생 환경에서 물에 본 발명의 SO 제제를 처리하여, 그 결과로 유성막이 수면에 퍼져 식물 (이전부터 또는 나중에 활성 성분을 함유한 이 수생 환경에서 생장 또는 재배되는 식물)과 접촉하게 하는 것을 포함하는 식물병 및(또는) 병해충의 방제 방법에 관한 것이다.

<14> 본 발명의 다른 측면은

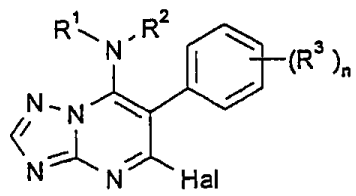
<15> (i) 1종 이상의 식물성유,

<16> (ii) 1종 이상의 극성 비프로톤성 유기 용매; 및

<17> (iii) 임의로는 1종 이상의 메틸화 식물성유

<18> 를 주성분으로 포함하는 혼합물 중에 용해시킨 화학식 I 의 화합물 1종 이상을 유효량으로 적용하는 것을 포함하는, 살진균성 트리아졸로피리미딘 (예, 제 EP 0550 113호), 특히 벼과 식물의 병해 방제를 위한 하기 화학식 I 인 화합물의 효능 강화 방법이다.

화학식 I



<19>

<20> 본 발명의 상기한 또한 다른 목적과 특징들은 아래에 기재된 상세한 설명에서 더욱 분명해 질 것이다.

발명의 상세한 설명

<21> 본 발명에 이르러 놀랍게도 수생 환경에서 작물 보호 활성 화합물의 적용을 위한,

<22> (a) 1종 이상의 작물 보호 활성 성분 15 내지 400 g/L;

<23> (b) 1종 이상의 식물성유 300 내지 700 g/L;

<24> (c) 1종 이상의 극성 비프로톤성 유기 용매 30 내지 200 g/L;

<25> (d) 임의로는 1종 이상의 메틸화 식물성유

<26> 를 제제 중의 모든 성분의 합이 총 1 리터가 되도록 포함하는 안정한 단일상의 비수성 SO 제제를 얻을 수 있다는 것이 밝혀졌다.

<27> SO 제형의 사용은 통상적인 제형에 비하여, 병해충을 방제하는 활성 성분의 생물학적 활성을 더욱 증대시킬 수 있다.

<28> 상기와 하기에 사용된 단일상이라는 용어는 작물 보호 활성 화합물 (a)가 (a), (b), (c) 및 임의로는 (d)의 균일 혼합물에 상의 분리 없이 완전히 용해된다는 것을 뜻한다.

<29> 상기와 하기에 사용된 병해충이라는 용어는 식물성 병원균, 곤충 및 잡초 등을 포함한다.

<30> 원칙적으로, 모든 작물 보호 활성 화합물을 본 발명에 따라 비수성 농축 수면 전개제 제제에 사용할 수 있다. 친유성 작물 보호 활성 화합물이 바람직하다.

<31> 대개는 물에는 사실상 불용성이고 순수한 식물성유 (b)에는 중간 미만의 용해도를 지닌 작물 보호 활성 화합물이 사용된다. 순수 용매 (b)에 100 g/L 미만의 용해도, 특히 50 g/L 미만의 용해도가 바람직하다.

<32> 본 발명의 조성물은 다른 활성 물질과 함께 식물의 수생 환경에 적용될 수 있다. 이 활성 물질들은 식물의 성장 또는 아제토박터 (*Azetobacter*), 리조비아 (*Rhizobia*) 또는 아졸라 (azolla) 등과 같이 식물의 영양을 개선시키는데 사용되는 유익한 미생물에 영향을 주는 미량 원소 또는 다른 조제품을 제공하는 비료 또는 약품일 수 있다. 그러나 활성 물질들은 바람직하게는 제초제, 살충제, 살진균제, 살균제, 살선충제, 살조제, 살연체동물제, 쥐약, 바이러스 박멸제, 식물의 저항성을 유도하는 화합물, 바이러스, 세균, 선충류, 균류 및 다른 미생물과 같은 생물 억제제, 조류 및 포유류의 퇴치제 및 식물 성장 조절제, 또는 이러한 몇 가지 조제품의 혼합물에서 선택된다.

<33> 실온에서 고체인, 특히 50 ℃ 이상의 녹는점을 가지는 화학적 작물 보호 화합물이 바람직하다.

<34> 여러 종의 생물 활성 화합물들의 혼합물은 1종의 화합물만 있을 때보다 더 넓은 활성 스펙트럼을 가질 수 있다. 또한 혼합물은 단독의 활성 성분과 비교해 볼 때 시너지 효과를 낼 수 있다. 바람직한 실시 양태에서, 본 발명의 제제는 활성 성분들의 혼합물에 사용될 수 있다. 혼합물의 경우에 모든 활성 성분 (a)를 본 발명의 SO 제제의 용매 혼합물에 용해시킨다.

<35> 본 발명의 조성물에서 사용되는 바람직한 살진균제는 다음으로 구성되는 군에서 선택된 시판중인 화합물이다:

<36> AC 382042, 아닐라진, 아족시스트로빈, 베날락실, 베노밀, 비나파크릴, 비테르타놀, 블라스티시딘 S, 브로무코나졸, 부피리메이트, 카프타폴, 카프탄, 카르벤다짐, 카르복신, 카르프로파미드, 클로르벤즈티아존, 클로로탈로닐, 클로졸리네이트, 시클로헥시마이드, 시목사닐, 시포푸람, 시프로코나졸, 시프로디닐, 디클로플루아니드, 디클론, 디클로란, 디클로부트라졸, 디클로시메트, 디클로메진, 디에토펜카르브, 디페노코나졸, 디플루메토림, 디메티리몰, 디메토모르프, 디니코나졸, 디노카프, 디탈림포스, 디티아논, 도데모르프, 도다인, 에디펜포스, 에목시코나졸, 에타코나졸, 에티리몰, 에트리디아졸, 파목사돈, 페나파닐, 페나미돈, 페나리몰, 펜부코나졸, 펜푸람, 펜헥사미드, 펜피클로닐, 펜프로피딘, 펜프로피모르프, 펜틴, 펜틴 아세테이트, 페림존, 플루아지남, 플루디옥소닐, 플루메토버, 플루퀸코나졸, 플루실라졸, 플루설파미드, 플루톨라닐, 플루트리아폴, 폴페트, 푸베리다졸, 푸랄락실, 푸라메트피르, 구아자틴, 헥사코나졸, IKF-916, 이마잘릴, 이미녹타딘, 이프코나졸, 이프로디온, 이소프로티올란, 이프로발리카르브, 카수가마이신, KH-7281, 키타진 P, 크레속심-메틸, 메파니피림, 메프로닐, 메탈락실, 메트코나졸, 메트푸록삼, MON 65500, 미클로부타닐, 네오아소진, 니켈 디메틸디티오카르바메이트, 니트로탈리소프로필, 누아리몰, 오푸레이스, 유기 수은 화합물, 옥사딕실, 옥시카르복신, 펜코나졸, 펜시쿠론, 페나진옥사이드, 프탈라이드, 폴리옥신 D, 폴리람, 프로베나졸, 프로클로라즈, 프로시미디온, 프로파모카르브, 프로피코나졸, 프로피네브, 피라조포스, 피리페녹스, 피리메타닐, 피로퀼론, 피록시푸르, 퀴노메티오네이트, 퀴녹시펜, 퀸토젠, 스피록사민, SSF-126, SSF-129, 스트렙토마이신, 테부코나졸, 테클로프탈람, 테크나젠, 테트라코나졸, 티아벤다졸, 티플루자마이드, 티오파네이트-메틸, 티람, 톨클로포스메틸, 톨리플루아니드, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리아즈부틸, 트리아족시드, 트리시클라졸, 트리데모르프, 트리플록시

스트로빈, 트리플루미졸, 트리포린, 트리티코나졸, 발리다마이신 A, 빈클로졸린, XRD-563, 자릴라미드.

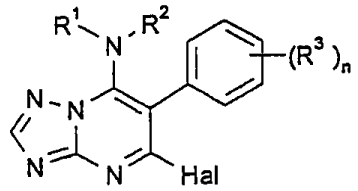
<37> 또한, 본 발명에 따른 제제는 곤충, 잡초 또는 식물병의 방제나 식물의 기주 저항성을 유도하는데 적합한, 바이러스, 세균, 선충류, 진균류 및 다른 미생물 등의 생물 방제제 중 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 생물 방제제의 예는 다음과 같다; 바실러스 투링기엔시스 (*Bacillus thuringiensis*), 베르티실리엄 레카니 (*Verticillium lecanii*), 오토그래피카 칼리포니카 NPV (*Autographica californica* NPV), 뷰바리아 바시아나 (*Beauvaria bassiana*), 암펠로마이세스 퀴스쿠알리스 (*Ampelomyces quisqualis*), 바실리스 서브틸리스 (*Bacilis subtilis*), 슈도모나스 플루오레센스 (*Pseudomonas Fluorescens*), 스트렙토마이세스 그리세오비리디스 (*Streptomyces griseoviridis*) 및 트리코데르마 하르지아넘 (*Trichoderma harzianum*).

<38> 또한 본 발명에 따른 제제는 예를 들면 이소니코틴산 또는 그의 유도체, 2,2-디클로로-3,3,-디메틸시클로프로필카르복실산 또는 BION과 같은, 식물 전체에서 요구된 저항성을 유도하는 1종 이상의 화학 약제를 포함할 수 있다.

<39> 바람직하게 SO 제제는 예를 들면 유럽 특허 출원 제 EP 0 550 113호 또는 국제 특허 출원 WO 98/46608에 기재된, 특히 하기 화학식 I 의 아졸로피리미딘의 유도체를 포함한다.

<40> <화학식 I>

<41>



<42> 식 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 또는 임의 치환된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알카디에닐기, 할로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬기, 비시클로알킬기 또는 헤테로시클릴기를 나타내거나, R^1 과 R^2는 인접한 질소 원자와 함께 임의 치환된 헤테로시클릭 고리를 나타내고,

<43> R^3은 할로겐 원자 또는 알킬기 또는 알콕시기를 나타내며,

<44> n은 0 내지 5의 정수를 나타내고,

<45> Hal은 할로겐 원자를 나타낸다.

<46> R^1 과 R^2가 그 사이에 있는 질소 원자와 함께 4-메틸피페리딘 고리를 나타내거나, 특히 R^1은 C_{1-6} 알킬기 (특히, 이소프로필기), C_{1-6} 할로알킬기 (특히, 2,2,2-트리플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로프-2-일기) 또는 C_{3-8} 시클로알킬기 (특히, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기)를 나타내고, R^2는 수소 원자를 나타내고(내거나), n은 2 또는 3이고, R^3기는 2-, 4- 및 6- 위치에 붙어 불소 원자 또는 염소 원자 또는 C_{1-6} 알콕시기를 나타내는 화학식 I 의 화합물이 바람직하다.

<47> 특히 다음의 아졸로피리미딘이 바람직하다: 5-클로로-6-(2-클로로-6-플루오로페닐)-7-(4-메틸피페리드-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (아졸로피리미딘 A), 5-클로로-6-(2-클로로-6-플루오로페닐)-7-(2,2,2-트리플루오로에틸아미노)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘(아졸로피리미딘 B) 및 5-클로로-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-7-(1,1,1-트리플루오로프로프-2-일아미노)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (아졸로피리미딘 C).

<48> 아졸로피리미딘 C는 1,1,1-트리플루오로프로프-2-일기의 키랄성 때문에 라세미 혼합물 또는 한 거울상 이성질체가 풍부한 (ee) 화합물의 형태로, 특히 (S)-아졸로피리미딘 C라고 약호화된 (S)-이성질체로 적용될 수 있다.

<49> 1종 이상의 화학식 I 화합물과 AC 382042와 같은 멜라닌 생합성 저해제로 작용하는 1종 이상의 살진균 활성 성분의 혼합물이 가장 바람직하다.

<50> 잡초제로는 다음으로 구성된 군에서 선택된 시판중인 화합물이 바람직하다:

<51> 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, 아세토클로르, 아시플루오르펜, 알라클로르, 알록시딤, 아메트리디온, 아미도설푸론,

아술람, 아트라진, 아짐설푸론, 벤푸레세이트, 벤설푸론, 벤타존, 비페녹스, 브로모부티드, 브로목시닐, 부타클로르, 카펜스트롤, 카펜트라존, 클로리다존, 클로리무론, 클로르프로팜, 클로르설푸론, 클로르톨루론, 신메틸린, 시노설푸론, 클로마존, 클로피랄리드, 시아나진, 시클로에이트, 시클로설파무론, 시클록시딤, 다이무론, 데스메디팜, 디-메타존, 디캄바, 디클로베닐, 디클로포프, 디플루페니칸, 디메테나미드, 디티오피르, 디우론, 에프탐, 에스프로카르브, 에티오진, 페녹사프로프, 플람프로프-M-이소프로필, 플람프로프-M-메틸 플루아지포프, 플루오메투론, 플루오로글리코펜, 플루리돈, 플루옥시피르, 플루르타몬, 플루티아미드, 포메사펜, 글루포시네이트, 글리포세이트, 할로사펜, 할록시포프, 헥사지논, 이마자메타벤즈, 이마자메타피르, 이마자목스, 이마자피르, 이마자퀸, 이마제타피르, 이옥시닐, 이소프로투론, 이속사벤, 이속사플루톨, 락토펜, MCPA, MCPP, 메페나세트, 메타벤즈티아주론, 메타미트론, 메타자클로르, 메틸딤론, 메톨라클로르, 메트리부진, 메트설푸론, 몰리네이트, 니코설푸론, 노르플루라존, 오리잘린, 옥사디아르길, 옥사설푸론, 옥시플루오르펜, 펜디메탈린, 피클로람. 프레틸라클로르, 프로파클로르, 프로파닐, 프로설포카르브, 피라조설푸론, 피리데이트, 퀸메락, 퀸클로락, 퀴잘로포페틸, 세톡시딤, 시메트린, 설코트리온, 설펜트라존, 설포세이트, 테르부트린, 테르부틸라진, 티아메투론, 티펜설푸론, 티오벤카르브, 트라콕시딤, 트리알레이트, 트리아설푸론, 트리베누론, 트리클로피르, 트리플루랄린.

<52> 또한 예를 들면 유럽 특허 출원 제 EP-A-0 447 004에 기재된, 특히 일반적으로 피콜리나펜이라고 불리는 N-(4-플루오로페닐) 6-(3-트리플루오로메틸페녹시)-피리드-2-일카르복사미드와같은 아릴옥시피콜린아미드의 유도체가 바람직하다.

<53> 살충제 화합물의 예에는 알파-시페르메트린, 벤푸라카르브, BPMC, 부프로페진, 카르보설판, 카르타프, 클로르펜빈포스, 클로르피리포스-메틸, 시클로프로트린, 시페르메트린, 에스펜발레레이트, 에토펜프록스, 펜프로파트린, 플루시트리네이트, 플루페녹수론, 히드라메틸논, 이미다클로프리드, 이속사티온, MEP, MPP, 니텐피람, PAP, 페르메트린, 프로파포스, 피메트로진, 실라플루오펜, 테부페노지드, 테플루벤주론, 테메포스, 테르부포스, 테트라클로르빈포스 및 트리아자메이트가 있다.

<54> 대체로 본 발명에 따른 비수성 SO 제제는 1종 이상의 작물 보호 활성 화합물을 15 내지 400 g/L, 바람직하게는 20 내지 200 g/L, 특히 25 내지 100 g/L을 포함한다.

<55> 바람직하게 식물성유 (b)는 올리브유, 대두유, 오렌지유 및 해바라기유로 구성된 군에서 선택되고, 특히 트리글리세리드 또는 다음의 지방산을 포함하는 트리글리세리드의 혼합물이다: 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산.

<56> 25 ℃에서 1 g/mL 미만, 바람직하게는 0.90 g/mL 내지 0.95 g/mL의 밀도를 가지는 식물성유가 바람직하다.

<57> 다음의 특징*을 가지는 식물성유가 가장 바람직하다.

*지방산	올리브유	해바라기유	고올레산 해바라기유
팔미트산	12%	≈1%	4%
팔미톨레산	1%	7%	≈1%
스테아르산	3%	4%	4%
올레산	75%	23%	80%
리놀레산	8%	64%	10%
리놀렌산	1%	≈1%	≈1%
요오드가	80-88	110-143	80-95
비누화가	184-196	188-194	188-198

* 주어진 % 값은 ± 3 % 및 0 % 이상이다.

<58>

<59> 일반적으로 본 발명에 따른 비수성 SO는 1종 이상의 식물성유 (b)를 300 내지 700 g/L, 바람직하게는 350 내지

600 g/L, 특히 400 내지 500 g/L 포함한다.

<60> 공용매로서 사용된 극성 비프로톤성 용매 (c)는 활성 성분의 양을 증가시키는데 필요하다. 이 공용매가 없으면, 활성 성분이 SO에 더 적게 녹고, 식물에 가해지는 용매의 양이 증가되어 만들어진 제제가 식물독성을 나타낼 수 있다. 극성 용매는 25 ℃에서 2.5 이상, 특히 25 ℃에서 2.7 내지 4.0의 유전상수를 나타내고, 물에 대한 용해도가 낮은 화합물이 바람직하다. 시클로헥사논 같은 케톤, γ-부티롤락톤 같은 락톤과 아미드, 특히 예를 들면 N-C_{1-18}알킬피롤리돈, 바람직하게는 N-C_{2-16}알킬피롤리돈 또는 N-C_{5-18}시클로알킬피롤리돈과 같은 시클릭아미드가 바람직하다. N-옥틸피롤리돈 및 N-도데실피롤리돈이 가장 바람직하다. 본 발명의 다른 바람직한 실시 양태에서 공용매는 한 가지 이상의 , 바람직하게는 두 가지 또는 세 가지의 화학식 $H_3C-O-C(=O)-(CH_2)_m-C(=O)-O-CH_3$ (여기서 m은 2, 3 또는 4)의 디메틸디카르복실레이트를 주성분으로 포함한다.

<61> 특히 글루타르산 디메틸 에스테르, 숙신산 디메틸 에스테르 및 아디프산 디메틸 에스테르로 구성되는 혼합물이 바람직한데, 독일 그레펜브로이히 소재의 렘로 케미프로덕테 미하엘 로지크 카게사 (Lemro Chemieprodukte Michael Mrozyk KG, Grevenbroich, Germany)에서 시판중인 DBE가 가장 바람직하다.

<62> 대체로 본 발명에 따른 비수성 SO는 1종 이상의 극성 비프로톤성 용매제 (c)를 30 내지 200 g/L, 바람직하게는 50 내지 150 g/L, 특히 75 내지 125 g/L를 포함한다.

<63> 본 발명에 따라, 비극성의 수불혼화성 공용매 (d)로 사용되는 메틸화 식물성 유는 대체로 중간쇄 지방산으로부터 메탄올과의 에스테르화 반응에 의해 또는 해당 식물성유의 에스테르 교환 반응 (바람직하게는, 리파제 존재 하에)에 의해 얻을 수 있는 메틸 에스테르이다. 이 식물성유의 지방산은 탄소 원자가 5 내지 20개, 특히 6 내지 15개인 경우가 바람직하다. 대체로 식물성유는 서로 다른 사슬 길이를 가지는 지방산들의 혼합물인데, 예를 들면 상기 혼합물의 50 퍼센트 이상을 차지하는 주성분이 탄소 원자 10개를 가지는 지방산인 혼합물이 특히 바람직하다. 바람직한 실시 양태에서, 사용된 메틸화 식물성유는 탄소수가 10이 아닌 다른 사슬 길이의 지방산을 5 퍼센트 미만으로 함유하는 카프릴산/카프르산 또는 카프르산의 메틸 에스테르이다. 특히 메틸화 식물성유는 미국 텍사스주 휴스톤 소재의 위트코 코포레이션 (Witco Corporation, Houston, Texas, USA)의 시판중인 위트코놀 (Witconol, 등록상표) 1095 및 위트코놀 2309 또는 독일 뒤셀도르프 소재의 헨켈 KGaA사 (Henkel KGaA, Duesseldorf, Germany)의 시판중인 에데노르 (Edenor, 등록상표) ME C 6-10 및 에데노르 ME C 12 70이 바람직하다. 일반적으로 본 발명에 따른 비수성 SO는 1종 이상의 메틸화 식물성유 (d)를 100 g/L 이상, 바람직하게는 150 내지 450 g/L, 특히 250 내지 400 g/L을 포함한다.

<64> 본 발명에 따라 활성 성분 (a)와 식물성유 (b)의 적절한 상대량은 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:30 내지 1:5, 특히 1:20 내지 1:10이다.

<65> 본 발명에 따라 효능이 강화되는 식물 보호 활성 성분 (a)의 각종 용도에 따른 권장 사용량은 알려져 있다. 본원에서 제안된 SO 제제 형태의 적용에서는 (활성 성분, 용매 및 공용매와 그 양에 따라) 그 권장량에서 요구된 헥타르당 활성 성분의 양을 절반 또는 그 이상 감소시킬 수 있는데, 따라서 적절한 투여량으로 더 많은 병해를 방제하는 것이 가능하게 된다.

<66> 신규한 SO 제제의 사용시 중요한 이점은 신속한 효과 및 높은 활성 지속성이다. 이러한 이점으로 인해 농약 살포 간격이 넓어지고, 보다 융통성 있게 사용할 수 있다.

<67> 본 발명에 따른 농약 SO 제제는 식물의 보호 및 치료에 사용될 수 있다.

<68> 특히 바람직한 양태에서, 본 발명에 따른 비수성 SO는

<69> (a) 1종 이상의 농작물 보호 활성 화합물, 특히 화학식 I 의 화합물 15 내지 400g/L, 바람직하게는 20 내지 200 g/L;

<70> (b) 올리브유 및 해바라기유로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 식물성유 300 내지 700 g/L, 바람직하게는 350 내지 600 g/L;

<71> (c) 1종 이상의 극성 비프로톤성 용매, 특히 N-옥틸피롤리돈 또는 N-도데실피롤리돈 30 내지 200 g/L, 바람직하게는 50 내지 150 g/L;

<72> (d) 임의로는 1종 이상의 메틸화 식물성유, 특히 카프릴산 및(또는) 카프르산의 메틸 에스테르 450 g/L 이하, 바람직하게는 200 내지 400 g/L를 주성분으로 포함한다.

<73> 용매 (b), (c) 및 (d)와 농약 활성 성분 (a)는 널리 확립된 공정에 의해 본 발명에 따른 SO 제제로 가공된다. 예를 들어 필요하다면 잘 녹게 하기 위해 용매를 첨가하여, (a)를 (b), (c) 및 (d)의 적당한 혼합물에 녹여 용액을 만들 수 있다.

<74> 본 발명에 따른 SO 제제는 보통 안정한 액체 생성물로 만들어지고, 일반적으로 1.5 내지 40 % w/v의 활성 성분, 30 내지 70 % w/v의 식물성유, 3 내지 20 % w/v의 극성 비프로톤성 용매, 0 내지 45 % w/v의 메틸화 식물성유, 0 내지 10 % w/v 의 소포제, 부식 억제제, 안정제, 침투제 및 고착제 같은 다른 첨가제와 음이온성 분산제 및 (또는) 비이온성 분산제를 포함한다.

<75> 본 발명에 따른 최종 비수성 SO 제제는 예를 들면 비교적 오랜 기간 동안 저장해도 저장시 안정하다. 본 발명에 따른 SO는 1종 이상의 농약 활성 성분이 제제 중에 고충전량으로 함유될 수 있어서 작물 보호 활성 성분의 최적이면서 다루기 쉬운 제제로서의 이점을 제공한다.

<76> 본 발명에 따른 제제 내에서 활성 성분 (a)의 용해도는 활성 성분의 구조 뿐만 아니라 공용매 (c)의 양에도 의존한다. 10 내지 15 %의 공용매 (c)가 제제에 포함될 때, 활성 성분 (a)의 상대량은 약 40 내지 60 %가 증가한다.

<77> 바람직하게 본 발명에 따른 SO 제제는 특히 쉐이커 바틀 어플리케이션 (Saker Bottle Application)을 사용하여 논의 수생 환경의 표면에 분사하거나 뿌린다.

<78> 제제는 수면에 단층으로 잘 퍼져 벼 잎의 친지성 표면에 들러붙게된다.

<79> 본 발명에 따른 SO 제제를 고상 담체에 흡착시킨 고상 과립 (예, 제 EP 10 415 569호에 기재된 과립)도 본 발명의 범위 내에 존재한다.

<80> 본원에서 설명한 활성 성분 (a)로서 살진균제를 포함하는 SO 제제는 바람직하게는 다음 질병 중 1종 이상에 대한 살진균 효과를 가진다: 흰잎마름병 (잔토모나스 캄페스트리스 피브이. 오리자에, *Xanthomonas campestris pv. oryzae*), 도열병 (피리큘라리아 오리자에, *Pyricularia oryzae*), 갈색점병 (코클리오볼러스 미야베아너스, *Cochliobolus miyabeanus*), 벼키다리병 및 줄기밑썩음 (기베렐라 푸지쿠로이, *Gibberella Fujikuroi*), 잎집무늬마름병 (리족토니아 솔라니, *Rhizoctonia solani*) 및 모마름병 (코르티시움 롤프시, *Corticium rolfsii*). 본원에서 사용된 "살진균 효과"라는 용어는 활성 성분이 곰팡이로 인한 병에 대한 활성을 보이는 것을 의미한다.

<81> 본 발명의 보다 명확한 이해를 위해서, 특정한 실시예가 아래와 같이 기재되어있다. 이러한 실시예는 단순한 실례이고 어떠한 방법으로도 본 발명의 범위와 근간을 이루는 원칙을 제한하는 것으로 이해되지는 않는다. 본원에서 나타나고 기재된 것 이외에도 본 발명의 다양한 변형은 다음의 실시예와 앞서 말한 설명으로부터 당 업계의 숙련된 자들에게는 명백해질 것이다. 또한 그러한 변형은 첨부된 청구항의 범위 내에 포함되는 것이다.

<82> 본 발명에 따른 비수성 SO 제제의 예는 다음의 실시예 1 내지 4에 나타나 있다.

<83> 실시예에서 사용된 성분의 화합물명

제품명	기능	화합물명
아그솔 Ex 8 (ISP)	공용매(c)	N-옥틸피롤리돈
아그솔 Ex 12 (ISP)	공용매(c)	N-도데실피롤리돈
올리브유(모셀만, Mosselman)	용매(b)	트리글리세리드 대부분 올레산계 지방산
고올레산 해바라기유 (모셀만, Mosselman)	용매(b)	트리글리세리드 대부분 올레산계 지방산
해바라기유 (모셀만, Mosselman)	용매(b)	트리글리세리드 대부분 리놀레산계 지방산
위트코놀(등록상표) 1095 (위트코, Witco)	용매(d)	카프릴산/카프르산의 공업용 메틸 에스테르
위트코놀(등록상표) 2309 (위트코, Witco)	용매(d)	카프릴산/카프르산의 공업용 메틸 에스테르

<84>

실 시 예

<85> <실시예 1>

<86> 본 발명에 따른 다음의 SO 제제는 용매 (b), (c) 및 (d)의 혼합물에 활성 성분을 용해시킴으로써 제조하였다.

<87> 다음의 제제가 얻어졌다:

성분	농도
(S)- 아졸로피리미딘 C	30 g
올리브유	450 g
아그솔 Ex 8	100 g
위트코놀 1095	총 1 L

<88>

<89> SO 제제는 다음의 성질을 나타낸다:

<90> 밀도=0.921 g/mL; 인화점 > 83 ℃;

<91> 1 주일 동안 0 ℃에서 저장시, 어떠한 결정도 형성되지 않았다.

<92> <실시예 2>

<93> 본 발명에 따른 다음의 SO 제제는 용매 (b), (c) 및 (d)의 혼합물에 활성 성분을 용해시킴으로써 제조하였다.

<94> 다음의 제제가 얻어졌다:

성분	농도
아졸로피리미딘 C	30 g
고올레산 해바라기유	400 g
아그솔 Ex 8	90 g
위트코놀 2309	총 1 L

<95>

<96> <실시예 3>

<97> 본 발명에 따른 다음의 SO 제제는 용매 (b), (c) 및 (d)의 혼합물에 활성 성분을 용해시킴으로써 제조하였다.

<98> 다음의 제제가 얻어졌다:

성분	농도
아졸로피리미딘 C	30 g
AC 382042	100 g
올리브유	400 g
아그솔 Ex 12	100 g
위트코놀 1095	총 1 L

<99>

<100> <실시예 4>

<101> 본 발명에 따른 다음의 SO 제제는 용매 (b), (c) 및 (d)의 혼합물에 활성 성분을 용해시킴으로써 제조하였다.

<102> 다음의 제제가 얻어졌다:

성분	농도
플루티아미드	30 g
올리브유	450 g
아그솔 Ex 8	150 g
위트코놀1095	총 1 L

<103>

<104> 피리쿨라리아 오리자에의 방제

<105> "코시히카리 (Koshihikari)" 품종의 벼를 묘판에서 재배하여, 온실 457 ㎠의 논 (4개의 모종/구멍)에 옮겨 심었다. 옮겨 심은 지 3일 후에, 여러 제형의 (S)-아졸로피리미딘 C를 물에 첨가하였다. 활성 성분을 처리한 후 45일 째에 피리쿨라리아 오리자에의 포자 용액을 접종하였다. 이 시험에 처리하지 않은 논도 포함시켰다.

<106> A. 벼잎도열병

<107> 처리 후 53일 째에 처리하지 않은 벼 (대조군) 잎 면적의 63%가 벼 도열병에 감염되었다. 또한 처리된 벼의 발병 수준 (감염된 잎 면적의 %)도 평가하였고, 처리의 효능(%)도 측정하였다. 본 발명에 따른 SO 제제와 과립 제제의 효과는 표 I에 있다.

【표 I】

벼잎도열병 방제%

활성 성분	투여량 (g/ha)	방제 (%)	
		SO 30 g/L (실시예 1)	과립 50 g/kg
(S)- 아졸로피리미딘 C	50	84	n.t.
	100	89	78
	250	95	86
	500	97	90
	1000	98	95
	1500	n.t.	97
프로베나졸 과립 80 g/kg	2400	74	

<108>

<109> B. 벼 이삭 도열병

<110> 처리 후 126일 째에 처리하지 않은 벼 이삭 (대조군)의 60 %가 벼 도열병에 감염되었다. 또한 처리한 식물의 발병 수준 (감염된 벼 이삭의 %)도 평가하였고, 처리의 효능 (%)도 측정되었다. 본 발명에 따른 SO 제제와 과립 제제의 효과는 표 II에 있다.

【표 II】

벼 이삭 도열병 방제 %

활성 성분	투여량 (g/ha)	방제 (%)	
		SO 30 g/L (실시예 1)	과립 50 g/kg
(S)-아졸로피리미딘 C	50	22	n.t.
	100	44	39
	250	67	44
	500	78	67
	1000	84	82
프로베나졸 과립 80 g/kg	2400	69	

<111>

<112> 통상적인 과립 제제와 비교해 볼 때, 이 시험은 본 발명에 따른 SO 제제로 처리했을 때, 동등한 병해 방제에 약 50 %의 투여량 감소가 달성될 수 있음을 명백하게 증명한다.

<113> 또한 식물독성은 시험된 사용량에서는 무시할만하였다.

<114> 또한 본 발명의 SO 제제는 통상적인 제제보다 훨씬 환경 친화적이고, 독성 특징을 개선시켜 본 제제의 조작이 더 안전해졌다.