(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
A01N 43/84
A01N 43/64

(45) 공고일자 1999년04월01일
(11) 등록번호 특0177506
(24) 등록일자 1998년11월18일

(21) 출원번호 특1990-016876
(22) 출원일자 1990년10월20일
(65) 공개번호 특1991-007420
(43) 공개일자 1991년05월30일

(30) 우선권주장 P39 35 113.0 1989년10월21일 독일(DE)
(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트 바르츠, 비텐베르크
독일연방공화국 데-6700 루드빅샤펜
(72) 발명자 라이너 젤레
독일연방공화국 6701 푸스귄하임 라이블슈트라쎄 3
프리드리히 뢰허
독일연방공화국 6703 림부르거호프 크롭스부르크슈트라쎄 34
라이홀드 자우르
독일연방공화국 6737 볼-이겔하임 쾨니히스베르거 슈트라쎄 9
에베르하르트 암머만
독일연방공화국 6700 루드빅샤펜 작센슈트라쎄 3
기젤라 로렌쯔
독일연방공화국 6730 노이슈타트 에어렌베크 13
(74) 대리인 남상선

심사관 : 최규환

(54) 살균제 혼합물

요약

본 발명은 (a) 트리아졸일메틸디페닐옥시란 유도체와 (b) 펜프로피모르프, 펜프로피딘 또는 트리데모르프로 구성되고 상승적 살균 작용을 나타내는 혼합물, 및 이 혼합물에 의한 근류 억제 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

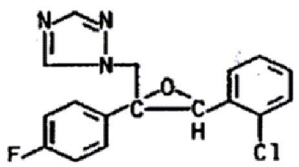
살균제 혼합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 상승적 살균 작용을 갖는 살균성 혼합물 및 이러한 혼합물에 의한 균류 억제 방법에 관한 것이다.

하기 식의 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란 또는 이것의 염들 중 하나가 살균제로서 사용될 수 있다는 것은 공지되어 있다(EP 196 038 참조).

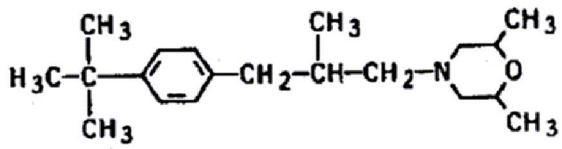
화학식 1



I

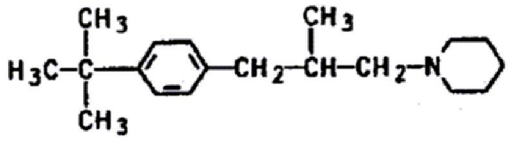
또한, 활성성분들인 펜프로피모르프(fenpropimorph), 즉 하기 식의 4-[3-(4-3차-부틸페닐)-2-메틸프로필]-시스-2, 6-디메틸모르폴린 또는 이것의 염,

화학식 2



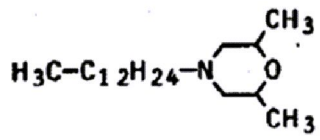
펜프로피딘(fenpropidine), 즉 하기 식의 N-[3-(4-3차-부틸페닐)-2-메틸프로필]-피페리딘 또는 이것의 염, 또는

화학식 3



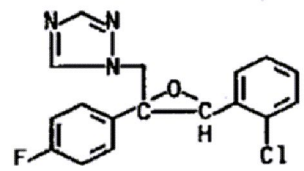
트리데모르프(tridemorph), 즉 하기 식의 N-트리데실-2, 6-디메틸모르폴린 또는 이것의 염도 살균제로서 사용될 수 있다는 것이 공지되어 있다(DE-A 27 52 096, 27 52 135 및 11 65 930 참조).

화학식 4



본 발명자들은 (a) 하기 식(I)의 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란, 및

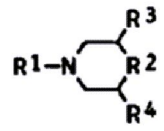
화학식 5



I

(b) 하기 식(II)의 헤테로고리 화합물 또는 이들의 식물에 허용되는 염 또는 금속 착물의 혼합물이 상승적 살균 작용을 갖는다는 것을 발견하였다:

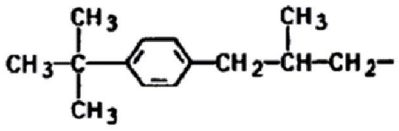
화학식 6



II,

상기 식에서, R^1은 트리데실(CH_3-$C_{12}H_{24}$-) 또는 하기 기이고,

화학식 7



R^2는 CH_2또는 O이며, R^3 및 R^4는 각각 메틸기 또는 H이다. 화합물(a)와 (b)의 혼합비(중량비)는 상승적 살균 작용을 나타내도록 선택되는데, 예컨대 5:1 내지 1:5, 특히 3:1 내지 1:3, 바람직하게는 2:1 내지 1:2이다.

2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란, 즉 성분 (a)는 상이한 살균 활성을 갖는 4가지의 입체 이성질체 형태로 존재할 수 있다. 2가지의 시스-이성질체, 즉 트리아졸일메틸기와 2-클로로페닐기가 옥시란 고리의 동일한 면에 있는 거울상 이성질체가 바람직하다. 펜프로피모르프는 두가지의 거울상 이성질체 형태로 존재하는데, 그 중 S-배열을 갖는 (-)-거울상 이성질체가 활성짝으로서 바람직하다. 본 발명은 화합물(a) 및 (b)의 순수 이성질체의 혼합물, 특히 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(클로로페닐)-옥시란의 한 시스-거울상 이성질체와 펜프로피모르프의 (-)시스-거울상 이성질체의 혼합물을 포함한다.

또한, 본 발명은 활성성분 (a) 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란이 주로 두가지의 시스-거울상 이성질체의 형태로 존재하는 제제를 포함한다.

염은 산, 예컨대 플루오르화수소산, 염화수소산, 브롬화수소산 또는 요오드화수소산과 같은 할로겐화수소산, 또는 황산, 인산, 질산, 또는 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 프로피온산, 글리콜산, 락트산, 숙신산, 시트르산, 벤조산, 신남산, 옥살산, 포름산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 살리실산, p-아미노살리실산 또는 1,2-나프탈렌디술폰산과 같은 유기산과의 반응에 의해 제조된다.

착물은, 필요하다면, 단지 한가지의 성분 (a) 또는 한가지의 성분 (b) 또는 다수의 성분 (b)를 함유할 수 있다. 또한, 혼합된 착물로 성분 (a)와 (b)를 모두 함유하는 금속 착물을 제조하는 것도 가능하다.

금속 착물은 모 유기분자 및 무기 또는 유기 금속염, 예컨대, 칼슘 또는 마그네슘과 같은 2족의 금속, 및 알루미늄, 주석 또는 납과 같은 3족과 4족의 금속, 및 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 또는 아연과 같은 1 내지 8 아족의 금속의 할로겐화물, 질산염, 황산염, 인산염, 아세트산염, 트리플루오로아세트산염, 트리클로로아세트산염, 프로피온산염, 타르타르산염, 술폰산염, 살리실산염 또는 벤조산염으로부터 제조된다. 4주기의 아족 원소가 바람직하다. 금속들은 여러가지 원자가를 가질 수 있다. 금속 착물은 단핵 또는 다핵일 수 있다. 즉, 그들은 리간드로서 하나 이상의 유기분자 부분, 예컨대 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란과 펜프로피모르프, 펜프로피딘 또는 트리데모르프의 혼합된 착물을 함유할 수 있다.

실제로, 살충제, 살비제, 살선충제, 제초제, 그 밖의 살균제, 성장 조절제 및/또는 비료와 같은 다른 농화학적 활성 물질도 첨가될 수 있는 순수한 활성성분(a)와 (b)를 사용하는 것이 유리하다.

일반적으로, 신규한 혼합물은 광범위한 식물병원균류, 특히 자낭균류 및 담자균류로 구성된 강으로부터 선택된 식물병원균류에 대해 매우 효과적이다. 이들 중 몇몇은 침투 작용을 가지고, 잎 및 토양 살균제로서 사용될 수 있다.

살균성 화합물은 여러가지 곡물 또는 이들의 종자, 특히 밀, 호밀, 보리, 귀리, 벼, 옥수수, 잔디, 목화, 콩, 커피, 사탕수수, 포도재배 및 원예의 과일 및 관상용 식물, 및 오이, 완두콩 및 호리병박과 같은 채소류에서 많은 균류를 억제하는데 특히 중요하다.

신규의 화합물은 특히 하기 식물병을 억제하는데 유용하다:

곡물의 흰가루병(Erysiphe graminis), 호리병박의 흰가루병(Erysiphe cichoracearum 및 Sphaerotheca fuliginea), 사과의 흰가루병(Podosphaera leucotricha), 포도나무의 흰가루병(Uncinula necator), 곡류의 녹병(Puccinia species), 목화의 모잘룩병(Rhizoctonia solani), 곡물 및 사탕수수의 깜부기병(Ustilago species), 사과의 검은별무늬병(Venturia inaequalis),곡류의 점무늬병(Helminthosporium species), 밀의 껍질마름병(Septoria nodorum), 딸기 및 포도의 회색곰팡이병(Botrytis cinerea), 땅콩의 검은무늬병(Cercospora arachidicola), 밀 및 대맥의 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이데스(Pseudocercosporella herpotrichoides), 벼의 모마름병(Pyricularia oryzae), 감자 및 토마토의 역병(Phytophthora infestans), 여러 식물의 모잘룩병 및 갈색무늬병(Fusarium 및 Verticillium species), 포도의 노균병(Plasmopara viticola), 과일 및 야채의 검은무늬병(Alternaria species).

화합물들은 식물에 살균적으로 유효한 양의 혼합물을 분무 또는 산분하거나, 식물의 종자를 혼합물로 처리함으로써 살포된다. 이들은 식물 또는 종자의 균류에 의한 감염 전후에 살포될 수 있다. 균류 자체 또

는 균류의 공격에 대해 보호되는 식물, 종자, 물질 또는 토양이 살균적으로 유효한 양의 혼합물로 처리된다.

활성성분(a) 및 (b)는 짧은 간격으로 차례차례 살포되어, 혼합물이 식물 또는 종자상에서 형성될 수 있다.

신규한 혼합물은 용액, 유탁액, 현탁액, 산분제, 분제, 페이스트 및 과립과 같은 통상적인 제형으로 전환될 수 있다. 살포 형태는 전적으로 사용목적에 따라 좌우되며, 반드시 활성성분이 미세하고 균일하게 분포되어야 한다. 제형은 공지된 방법, 예컨대 유화제 및 분산제를 사용하거나 사용하지 않으면서 용매 및/또는 담체로 활성성분을 희석시켜 제조하며, 물이 용매로서 사용되는 경우에는, 다른 유기용매를 보조 용매로서 사용하는 것도 가능하다. 이러한 목적에 적합한 보조제로는 방향족 화합물류(예로서, 크실렌), 염소화된 방향족 화합물류(예로서, 클로로벤젠), 파리핀류(예로서, 원유 분획), 알코올류(예로서, 메탄올, 부탄올), 케톤류(예로서, 시클로헥사논), 아민류(예로서, 에탄올아민, 디메틸포름아미드), 및 물과 같은 용매; 분쇄된 천연광물(예로서, 카올린, 알루미나, 탈크 및 초오크) 및 분쇄된 합성 광물(예로서, 미분 실리카 및 규산염)과 같은 담체; 비이온성 및 음이온성 유화제(예로서, 폴리옥시에틸렌 지방산 알콜 에테르, 알킬 술포네이트 및 아릴 술포네이트)와 같은 유화제; 및, 리그닌, 아황산염 폐액 및 메틸셀룰로오스와 같은 분산제가 있다.

살균제는 일반적으로 0.1 내지 95, 바람직하게는 0.5 내지 90중량%의 활성성분을 함유한다. 의도하는 효과의 형태에 따라, 살포량은 1헥타르당 활성성분 0.02 내지 3㎏ 이상이다. 또한, 신규의 혼합물은 예컨대 페실로미세스 바리오티(Paecilomyces varioti)에 대해 재료(나무)를 보호하기 위해 사용될 수도 있다. 혼합물이 종자의 처리에 사용되는 경우에, 일반적으로 1㎏의 종자당 0.001 내지 50, 바람직하게는 0.01 내지 10g의 양이 충분하다.

제제 및 용액, 유탁액, 현탁액, 분제, 산분제, 페이스트 및 과립과 같은 그들로부터 제조된 기성 제형은 분무, 산분, 산파, 드레싱 또는 살수와 같은 통상적인 방법으로 살포된다.

제제예는 다음과 같다.

I. 매우 미세한 방울의 형태로 살포하기에 적합한 90중량부의 화합물(a)와 펜프로피모르프의 혼합물과 10중량부의 N-메틸-α-피롤리돈의 용액.

II. 20중량부의 화합물(a)와 펜프로피딘의 혼합물, 80중량부의 크실렌, 10중량부의 8 내지 10몰의 산화에틸렌과 1몰의 올레산-N-모노에탄올아미드의 부가물, 5중량부의 도데실벤젠술폰산의 칼슘염, 및 5중량부의 40몰의 산화에틸렌과 1몰의 피마자유의 부가물의 혼합물. 이 혼합물을 물에 미세하게 분산시켜 수성 분산액을 수득한다.

III. 20중량부의 화합물(a)와 트리데모르프의 혼합물, 40중량부의 시클로헥사논, 30중량부의 이소부탄올 및 20중량부의 40몰의 산화에틸렌과 1몰의 피마자유의 부가물의 용액. 이 용액을 물에 붓고 미세하게 분산시켜, 수성 분산액을 수득한다.

IV. 20중량부의 화합물(a)와 펜프로피모르프의 혼합물, 25중량부의 시클로헥산올, 65중량부의 210 내지 280℃의 비점을 갖는 광물유 분획, 및 10중량부의 40몰의 산화에틸렌과 1몰의 피마자유의 부가물의 용액. 이 용액을 물에 부가하고 미세하게 분산시켜 수성 분산액을 수득한다.

V. 80중량부의 화합물(a)와 펜프로피딘의 혼합물, 3중량부의 디이소부틸나프탈렌-α-술폰산의 나트륨염, 10중량부의 아황산염 폐액으로부터 수득한 리그닌-술폰산의 나트륨염, 및 7중량부의 분말 실리카겔의 해머 밀에 의해 분쇄된 혼합물. 이 혼합물을 물에 미세하게 분산시켜, 분무액을 수득한다.

VI. 3중량부의 화합물(a)와 트리데모르프의 혼합물, 97중량부의 미분카올린의 잘 혼합된 혼합물. 이 산분제는 3중량%의 활성성분을 함유한다.

VII. 30중량부의 화합물(a)와 펜프로피모르프의 혼합물, 92중량부의 분말 실리카겔 및 이 실리카겔의 표면에 분무된 8중량부의 파라핀유의 잘 혼합된 혼합물. 이 활성성분의 제제는 우수한 점착성을 나타낸다.

VIII. 40중량부의 화합물(a)와 펜프로피딘의 혼합물, 10중량부의 페놀술폰산-우레아-포름알데히드 축합체의 나트륨염, 2중량부의 실리카겔 및 48중량부의 물의 안정한 수성 분산액, 이것은 더 희석될 수 있다.

IX. 20중량부의 화합물(a)와 트리데모르프의 혼합물, 2중량부의 도데실벤젠술폰산의 칼슘염, 8중량부의 지방족 알코올 폴리글리콜에테르, 2중량부의 페놀술폰산-우레아-포름알데히드 축합체의 나트륨염 및 68중량부의 파리핀성 광물유의 안정한 유성 분산액.

이러한 살포형태에서, 본 발명에 따른 혼합물은 다른 활성성분(예컨대, 제초제, 살충제, 성장 조절제 및 살균제)과 함께 존재할 수도 있고, 더욱이 비료와 혼합하여 살포될 수도 있다. 다른 살균제와의 혼합은 종종 더 넓은 살균 작용 범위를 초래한다.

[사용예]

[실시예 1]

밀의 흰가루병에 대한 박멸 작용

3-엽기의 칸즐러(Kanzler) 변종인 밀 묘종에 흰가루병균(Erysiphe grami nis var. tritici)을 접종시키고, 균 감염이 약 5%에 달했을 때, 활성성분을 상술한 농도로 처리하였다. 사용된 물의 양은 400L/ha 정도였다. 묘종을 온실에서 20일 동안 18 내지 22℃에서 재배하였다. 그런 다음, 감염된 잎의 면적을 백분율로 평가하였다. 이 수치를 유효도로 전환시켰다. 활성성분 혼합물이 가질 것으로 예상되는 유효도를 Colby의 식(Colby, S.R. Calculating synergistic and antagonistic responeses of herbicide

combinations, Weeds, 15, p. 20-22, 1967)에 따라 결정하고, 실제로 관찰된 유효도와 비교하였다.

묘종에 대한 균 감염의 정도가 각각의 실험에서 변하여, 살균작용에 관한 수치가 상이하기 때문에, 살균 작용에 관한 값은 실험할 때마다 변한다. 이러한 이유 때문에, 동일한 실험내에서의 결과만이 서로 비교될 수 있다.

Colby의 식 : $E=X+Y-\frac{X \cdot Y}{100}$

E = 활성성분 A 및 B가 m 및 n의 농도로 사용되는 경우에, 비처리 대조구의 %로 나타낸 예상되는 유효도.

X = 활성성분 A가 m의 농도 사용되는 경우에, 비처리 대조구의 %로 나타낸 유효도.

Y = 활성성분 B가 n의 농도로 사용되는 경우에, 비처리 대조구의 %로 나타낸 유효도.

[표 1]

실험 1 : 흰가루병 시험 (밀); 박멸제

활성성분	분무액 중 활성성분 농도(%)	유효도 (비처리 대조구의 %)
대조구(비처리)	-	0
I 화합물(a)(종래기술)	0.05	22
II 펜프로피모르프(종래기술)	0.05	30
III 펜프로피딘(종래기술)	0.05	33
IV 트리데모르프(종래기술)	0.05	26
본 발명에 따르는 혼합물		
I+II 비 1:3	0.01+0.03	61
I+III 비 1:3	0.01+0.03	62
I+IV 비 1:3	0.01+0.03	58

상기 결과는 0.04%(0.01+0.03)의 혼합물이 0.05%의 각각의 활성성분보다 더 우수한 살균 작용을 갖는다는 것을 보여준다.

[표 2]

실험 2 : 흰가루병 시험 (밀); 박멸제

활성성분	분무액 중 활성성분 농도(%)	유효도 (비처리 대조구의 %)
대조구(비처리)	-	0
I 화합물(a)(종래기술)	0.1 0.05	42 15
II 펜프로피모르프(종래기술)	0.1 0.05	72 32

[표 2a]

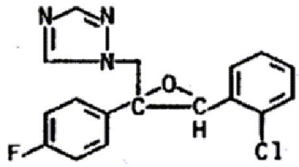
본 발명에 따르는 혼합물	관찰된 유효도	계산된 유효도*)
I+II 0.05+0.05 비 1:1	65	42.2
I+II 0.1+0.1 비 1:1	100	83.8
I+II 0.1+0.05 비 2:1	82	60.6
I+II 0.05+0.1 비 1:2	95	73.2

*) Colby의 식에 따라 계산

(57) 청구의 범위

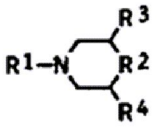
청구항 1

(a) 하기 식(I)의 2-(1,2,4-트리아졸-1-일메틸)-2-(4-플루오로페닐)-3-(2-클로로페닐)-옥시란, 및



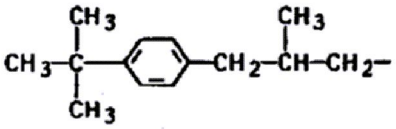
I

(b) 하기 식(II)의 헤테로고리 화합물, 또는 그의 식물에 허용되는 염 또는 금속 착물로 구성된 혼합물을 살균적 유효량으로 함유하는 살균제:



II,

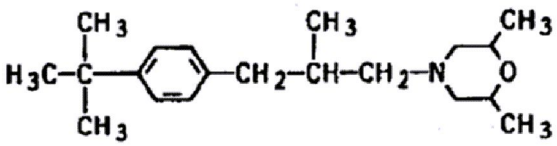
상기 식에서, R^1은 트리데실(CH_3-$C_{12}H_{24}$-) 또는 하기 기이고,



R^2는 CH_2 또는 O이며, R^3 및 R^4는 메틸기 또는 H이다.

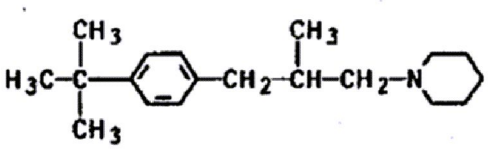
청구항 2

제1항에 있어서, 화합물(b)로서 하기 식의 4-[3-(4-3차-부틸페닐)-2-메틸프로필]-시스-2, 6-디메틸모르폴린을 함유하는 것을 특징으로 하는 살균제:



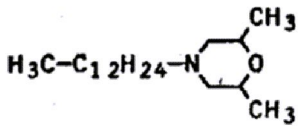
청구항 3

제1항에 있어서, 화합물(b)로서 하기 식의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 살균제:



청구항 4

제1항에 있어서, 화합물(b)로서 하기 식의 N-트리데실-시스-2, 6-디메틸모르폴린을 함유하는 것을 특징으로 하는 살균제:



청구항 5

제1항에 있어서, 화합물(a) 및 (b)를 상승적 살균 작용을 제공할 정도의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 살균제.

청구항 6

제1항에 있어서, 화합물(a) 및 (b)를 5:1 내지 1:5의 비로 함유하는 것을 특징으로 하는 살균제.