



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0105908  
 (43) 공개일자 2009년10월07일

(51) Int. Cl.  
*A01N 47/14* (2006.01) *A01N 47/26* (2006.01)  
*A01N 25/22* (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7009004  
 (22) 출원일자 2007년10월04일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2009년04월30일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/021329  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/045289  
 국제공개일자 2008년04월17일  
 (30) 우선권주장  
 60/849,399 2006년10월04일 미국(US)

(71) 출원인  
**다우 아그로사이언시즈 엘엘씨**  
 미국 인디애나주 46268-1054 인디애나폴리스 자이언스빌 로드 9330  
 (72) 발명자  
**피어슨, 노만, 아르.**  
 미국 46032 인디애나주 카멜 턴베리 코트 9622  
**더모디, 다니엘, 엘.**  
 미국 48640 미시간주 미들랜드 하이랜드 드라이브 5715  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김영, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 3 항

**(54) 비스다이티오카바메이트 살진균제 안정화제**

**(57) 요약**

본 발명은 1종 이상의 비스다이티오카바메이트 살진균제 및 1종 이상의 아연 첨가제를 포함하는 조성물을 제공한다. 또한, 그와 관련된 방법을 제공한다.

(72) 발명자

**머쉬러쉬, 펠리사, 에이.**

미국 48640 미시간주 미들랜드 이스트 고든빌 로드  
556

**터커, 크리스토퍼, 제이.**

미국 48640 미시간주 미들랜드 와네타 5406

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 1종 이상의 비스다이티오카바메이트; 및
- (b) 1종 이상의 아연 첨가제를 포함하는 조성물.

**청구항 2**

- (a) 1종 이상의 비스다이티오카바메이트; 및
- (b) 1종 이상의 아연 첨가제를 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 따르는 살진균적 유효량의 조성물을 장소에 사용하는 단계를 포함하는, 진균류로부터 식물을 보호하는 방법.

**명세서**

<1> 관련 출원의 상호 참조

<2> 본원은 미국 특허 가출원 제60/849,399호 (출원일: 2006년 10월 4일)의 이점을 청구한다.

**기술분야**

<3> 본 발명의 분야는 비스다이티오카바메이트 살진균제 안정화 및 그와 연관된 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<4> 일반적으로 비스다이티오카바메이트는 제조, 저장 또는 운송 도중에 쉽게 분해되는 불안정한 화합물로 알려져 있다. 현재 사용되는 주요 안정화제는 헥사메틸렌테트라민 (CAS# 100-97-0) (HMT)이다. 그러나, 비스다이티오카바메이트를 위한 더 양호한 안정화제를 찾고자 하는 연구가 계속되고 있다.

<5> <발명의 개요>

<6> 본 발명은 1종 이상의 비스다이티오카바메이트 살진균제 및 1종 이상의 아연 첨가제를 포함하는 조성물을 제공한다. 이와 관련된 방법을 또한 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

<7> 비스다이티오카바메이트는 여러-자리 살진균제로 알려져 있다. 몇몇 예가 존재하며 식물을 진균류로부터 보호하기 위해 상업적으로 사용된다. 적합한 예는 다음과 같다:

<8> 퍼밤 (CAS# 14484-64-1);

<9> 만코퍼 (CAS# 53988-93-5);

<10> 만코제브 (CAS# 8018-01-7);

<11> 마네브 (CAS# 1247-38-2);

<12> 메티람 (CAS# 9006-42-2);

<13> 나밤 (CAS# 142-59-6);

<14> 프로피네브 (CAS# 12071-83-9);

<15> 티람 (CAS# 137-26-8);

<16> 지네브 (CAS# 12122-67-7); 및

<17> 지람 (CAS# 137-30-4).

<18> 다른 실시양태에서는 알킬렌비스다이티오카바메이트가 본원에 개시된 아연 첨가제와 양호하게 작용한다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 아연 첨가제는 저장, 제조 또는 운송 도중 에틸렌티오우레아 (에틸렌비스다이티오카바메이트의 분해 생성물)의 출현 방지를 돕기 때문에 에틸렌비스다이티오카바메이트는 본원에 개시된 아연 첨가제와 양호하게 작용한다.

<19> 아연 첨가제는 상기 아연 첨가제를 함유하지 않거나 또는 보다 적은 양의 아연 화합물을 함유할 수 있는 비교용 조성물 (예컨대 만코제브)과 비교했을 때, 비스다이티오카바메이트를 포함하는 조성물에 첨가되는 경우 상기 조성물 중 비스다이티오카바메이트의 양을 안정화시키는 임의의 아연-함유 화합물이다. 이론에 구속되기를 원치 않지만, 적어도 일부, 아마도 상당 부분의 아연 첨가제가 가공 도중에 나머지 부분의 첨가제로부터 분리되고, 보호 코팅을 형성함으로써 비스다이티오카바메이트의 보호를 돕는다고 여겨진다. 하기 화합물이 아연 첨가제로서 유용하다.

아연 첨가제 표	CAS #
아연 아세테이트	557-34-6
아연 아세틸아세토네이트	108503-47-5
아연 암모늄 나이트라이트	63885-01-8
아연 브로마이드	7699-45-8
아연 부틸칼테이트	150-88-9
아연 카보네이트	3486-35-9
아연 시트레이트	5990-32-9
아연 클로라이드	7646-85-7
아연 에틸설페이트	5970-49-0
아연 플루오로실리케이트	16871-71-9
아연 폼에이트	557-41-5
아연 글루코네이트	4468-02-4
아연 하이드로실리카이트	7779-86-4
아연 하이드록시드	20427-58-1
아연 하이포포스파이트	15060-64-7
아연 요오다이드	10139-47-6
아연 락테이트 D/L 형태	16039-53-5
아연 말레이트	2847-05-4
아연 폴리브레이트	13767-32-3
아연 나이트레이트	7779-88-6
아연 옥살레이트	547-68-2
아연 옥시드	1314-13-2
아연 포스페이트	7779-90-9
아연 프로피오네이트	557-28-8
아연 파이로포스페이트	7446-26-6
아연 살리사일레이트	16283-36-6
아연 셀리케이트	13597-65-4
아연 설페이트	7733-02-0
아연 설파이트	7488-52-0
아연 티오시아아네이트	557-42-6

<20>

<21> 상기 비스다이티오카바메이트와 함께 사용하기 위한 아연 첨가제의 양을 하기 표 1에 나타낸다.

**표 1**

성분	표 1: 근사 중량% (이들 성분의 총 중량 기준)		
	넓은 범위	더 넓은 범위	가장 넓은 범위
비스다이티오카바메이트	약 90 - 97%	약 85 - 98%	약 80 - 99%
아연 첨가제	약 10 - 3%	약 15 - 2%	약 20 - 1%

<22>

<23> 아연 첨가제 및 비스다이티오카바메이트는 당업계에 알려진 임의의 통상적 방식으로 서로 혼합될 수 있다. 서로 혼합된 후, 혼합물 중 비스다이티오카바메이트의 양은 어떠한 아연 첨가제도 함유하지 않는 비교용 조성물보다 더 안정할 것이다. 또한, 조성물 중 비스다이티오카바메이트의 양을 더 완전히 안정시키기 위해 상기 아연 첨가제를 헥사메틸렌테트라민과 함께 사용할 수 있음이 고려된다. 부가적으로, 이는 헥사메틸렌테트라민을 단

독으로 사용했을 때와 동일한 효과를 얻기 위해 보통 요구되는 것보다 더 적은 헥사메틸렌테트라민을 사용할 수 있음을 함의한다. 본 실시양태에서, 헥사메틸렌테트라민의 사용량 및 아연 첨가제의 사용량은 표 1의 아연 첨가제의 총량에 따라 달라질 수 있다.

<24> 안정화된 비스다이티오카바메이트는 본 발명의 방식으로 안정화되지 않은 다른 비스다이티오카바메이트에 오랫동안 사용해 온 실시예와 같이, 당업계에 알려진 임의의 방식으로 사용될 수 있다. 특히 상기 안정화된 비스다이티오카바메이트는 식물을 진균류로부터 보호하기 위한 장소에 시용될 수 있다. 상기 안정화된 비스다이티오카바메이트는 관심 식물이 진균류에게 공격당한 후에 시용될 수 있지만, 이는 현재 식물 보호를 위한 가장 바람직한 방법은 아니다. 비스다이티오카바메이트의 시용량은 살진균적 유효량이다. 대부분의 경우, 이는 관심 식물을 상당한 위험에서 보호하는 데 충분한 양을 의미한다. 보통 이는 진균류를 죽이거나 억제하지만, 식물에 유의미한 독성을 끼치지 않는 양을 시용함을 의미한다. 정확한 사용량은 방제될 진균병, 사용되는 제제 유형, 시용 방법, 특정 식물 종, 기후 조건 등에 따라 다르다. 적합한 시용률은 통상적으로 약 0.1 내지 약 4 파운드/에이커 (1 제곱미터당 약 0.1 내지 0.45 그램) 범위이다.

### 실시예

- <25> 본 실시예는 본 발명을 더 예시하기 위해 제공된다. 이는 본 발명의 범위 제한을 의미하지 않는다.
- <26> 샘플 제조 및 안정성 심사는 당업계에 잘 알려진 웰인, 반자동화된, 높은 처리량의 심사 (HTS) 방법을 사용하는 96 웰 마이크로타이터 플레이트에서 매우 작은 규모 (대략 100 mg의 만코제브)로 행해졌다. 본 방법의 샘플 제조는 만코제브의 실제 제조 방법과 동일하지는 않지만, 만코제브에 저장 안정성을 제공할 수 있는 신규한 조성물을 확인하는 데 유용한 방법으로 기능한다.
- <27> **일반적인 샘플 제조 절차:** 모든 샘플 제조 작업은 산소에 의한 산화 분해를 최소화하기 위해 불활성 분위기에서 수행되었다. 샘플 제조 및 본 만코제브 안정성 심사의 분석 부분에서 산소를 효과적으로 제거하는 것은 재현 가능한 결과를 달성하는 데 중요하다. 다음은 통상적인 샘플 제법이다: 마네브 (61.5 부; 60 중량% 습윤 케이크로서 사용됨, 나머지는 물), 분산제 (나트륨 리그노설포네이트; 1 부), 아연 설페이트 7수화물 (2.5 부) 및 물 (35 부)을 질소 하에 배합하고, 지멘스 스피드믹서(Siemens Speedmixer (2축))를 사용하여 약 2200 rpm에서 5-분 증분으로 10분 간 혼합하여 샘플 가열을 방지하였다. 이어서, 형성된 페이스트를 수중 HMT 안정화제 (5%)가 담긴 1-mL 유리병에 질소하에 가하여 (250  $\mu$ L), 만코제브 중 최종 중량% HMT가 0.9% (건량 기준; 대략 100 mg 샘플 크기)가 되도록 하였다. 이 샘플 중 아연 농도는 3.4% (건량 기준)였다. HMT가 페이스트와 블렌딩되도록 잘 혼합한 후 (소용돌이 혼합을 사용하여 3-4분, 도로 진탕기에서 5-10분), 샘플을 -40°C에서 밤새 동결-건조시켜 (대략 60 mm Hg) 샘플을 건조시켰다. 별법으로, 제네박(Genevac)에서 원심분리 가열 건조 (70°C에서 약한 진공/ $N_2$ 로 밤새)시킬 수도 있지만 이는 더 성가시고 결과의 신뢰성이 더 약했다. 샘플을 건조하였기 때문에 두 방법은 샘플의 교환이나 혼합을 포함하지 않는다. 샘플 중 대략 1% 이하의 최종 물 농도를 달성하는 것이 요망되었다. 통상적으로, 각 조성물의 5개의 복제물을 제조하여 한꺼번에 시험하였다.
- <28> **샘플의 열화:** 이어서, 저장시 가속화된 열화를 시뮬레이션하기 위해 건조 샘플 (대기에 개방됨)을 50°C 공기 배기 오븐에서 2주간 방치하고, 실온으로 냉각하였다.
- <29> **ETU에 대한 분석:** 만코제브 안정성 평가는 만코제브가 공기 및 수분과 접하여 분해될 때 형성되는 산화 부산물 ETU (에틸렌 티오우레아)의 형성을 기준으로 한다. 더 높은 농도의 ETU는 만코제브가 더 많이 분해되었음을 나타낸다. 분석 처리 도중 임의의 추가 산화 분해를 최소화하기 위해, 열화된 샘플을 불활성 분위기에서 유지하였고, 메탄올 (1 mL) 함유 벤조페논 표준물로 희석하고, 잘 혼합하여 (소용돌이 혼합기와 도로 진탕기를 조합하여 약 15분) 고상 만코제브로부터 분해 생성물 ETU를 추출하였다. 추출 용액을 원심분리 (3000 rpm, 20분)에 의해 고상물로부터 분리한 후, 피펫을 사용하여 새 유리병들로 옮겼다. 이어서, 이 유리병들을 원심분리시킨 후, 기체 크로마토그래피 (DB-1701 칼럼, 250°C에서 등온)로 분석하였고, 여기서 ETU 신호는 내부 표준물 (벤조페논)에 대해 적분되었다. 또한, ETU 및 벤조페논의 표준 샘플을 GC 분석하여 응답 인자 및 선형성 분석을 행하였다.
- <30> 하기 표 E1에서, 2.4% 아연 샘플은 디테인(Dithane; 등록상표) (다우 애그로사이언시즈 엘엘씨(Dow AgroSciences LLC) 시판)이라 불리는 현재 시판품에서와 유사한 양의 아연을 함유하였다. 다른 값들은 만코제브로부터의 아연 양과 아연 첨가제로부터의 아연 양을 더한 값이었다. 이 표는 조성물에 아연 첨가제를 첨가하는 것이 ETU의 생성량을 크게 감소시킴을 분명히 나타내며, 이에 따라 만코제브 (비스다이티오카바메이트)의 안정성이 개선되었음을 나타냈다.

표 E1

표 E1	
아연 (중량%)	형성된 ETU (중량%)
2.4	0.130
3.7	0.069
4.9	0.084
6.1	0.069
7.3	0.033

<31>