

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

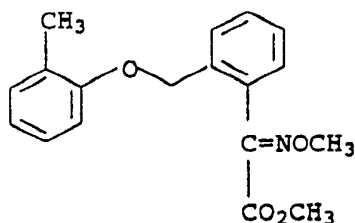
(51) Int. Cl. ⁶ A01N 47/14	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2004년02월 18일 10-0404404 2003년10월23일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1996-0707016 1996년 12월 09일 1996년 12월 09일 PCT/EP1995/001953 1995년 05월 23일 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 일본 대한민국 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 싱가포르 슬로바키아 우크라이나 미국 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권주장	P 44 20 277.6	1994년06월 10일 독일(DE)
(73) 특허권자	바스프 악티엔게젤샤프트 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38	
(72) 발명자	암메르만, 에베르하르트 독일 데-64646 헤펜하임 폰-가게른-스트라세 2 로렌츠, 기젤라 독일 데-67434 함바크 에르렌베크 13 마페스, 디트리히 독일 데-67368 베스트하임 비젠베크 145 헬베르거, 클라우스 독일 데-67161 관하임 트라미네르베크 2 함펠, 만프레트 독일 데-67435 노이슈타트 임 빈가르텐 15	
(74) 대리인	주성민	

심사관 : 권오희

(54) 살진균성 혼합물

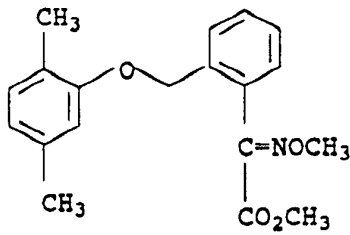
명세서

- <1> 본 발명은 상승작용 유효량의
- <2> a) 하기 화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및
- <3> b) - 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (아연 착물) (I Ia),
- <4> - 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (I Ib),
- <5> - 아연 암모니에이트 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (I Ic) 및
- <6> - 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (I Id)로 이루어지는 군으로부터 선택된 디티오카르바메이트 (I)를 포함하는 살진균성 혼합물에 관한 것이다.
- <7> [화학식 Ia]



<9>

[화학식 Ib]



- <11> 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 혼합물을 사용하여 해로운 진균을 박멸하는 방법 및 이러한 유형의 혼합물을 제조하기 위한 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 용도에 관한 것이다.
- <12> 화학식 I (또는 화학식 Ia 및 화학식 Ib)의 화합물, 그의 제법 및 해로운 진균에 대한 그의 작용은 문헌 (EP-A 253 213호)에 개시되어 있다.
- <13> 마찬가지로, 디티오카르바메이트 II (IIa: 일반명: 만코제브 (mancozeb), US-A 3,379,610호; IIb: 일반명: 마네브 (maneb), US-A 2,504,404호; IIc: 구 일반명: 메티람 (metiram), US-A 3,248,400호; II d: 일반명: 지네브 (zineb), US-A 2,457,674호), 그의 제법 및 해로운 진균에 대한 그의 작용도 공지되어 있다.
- <14> 본 발명의 목적은 공지된 화합물의 사용률을 경감시키고 작용 범위를 향상시키는 관점에서 해로운 진균에 대한 효과가 개선된 반면에 사용되는 활성 성분의 총량은 감소된 혼합물 (상승작용 혼합물)을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명자들은 이 목적이 서두에 정의한 혼합물에 의해 달성된다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 해로운 진균이, 화학식 I의 화합물 및 화합물 II를 동시에 함께 또는 동시에 개별적으로 사용하거나 또는 화학식 I의 화합물 및 화합물 II를 연속적으로 사용함으로써 화합물을 개별적으로 사용하기 보다는 양호하게 박멸될 수 있다는 것을 발견하였다.
- <16> 화학식 I의 화합물은 (카르복실기에 대하여) C=X 이중 결합에 대해 E 또는 Z 구조를 가질 수 있다. 따라서, 이들 화합물은 각각 순수한 E 또는 Z 이성질체로서 또는 본 발명에 따른 혼합물 중 E/Z 이성질체 혼합물로서 사용할 수 있다. E/Z 이성질체 혼합물 또는 E 이성질체를 사용하는 것이 바람직하며, E 이성질체가 특히 바람직하다.
- <17> 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 순수한 활성 성분들을 혼합물의 제조에 사용하는 것이 바람직하며, 이들은 필요한 경우 해로운 진균, 또는 곤충, 진드기 또는 선충과 같은 다른 해충에 대한 또다른 활성 성분, 또는 제초 또는 성장 조절 활성 성분 또는 비료와 함께 혼합할 수 있다.
- <18> 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 혼합물 및 화학식 I의 화합물 및 화합물 II를 동시에 함께 사용하거나 또는 동시에 개별적으로 사용하는 것은, 광범위한 식물 병원성 진균, 특히 자낭균류 및 담자균류의 강으로부터의 광범위한 식물 병원성 진균에 대한 탁월한 작용을 특징으로 한다. 이들 중 몇몇은 전체적 활성을 가지고 있으므로, 또한 잎 및 토양 살진균제로서 사용될 수도 있다.
- <19> 이들은 목화, 채소 (예를 들면, 오이, 콩 및 박과 식물), 보리, 잔디, 귀리, 커피, 옥수수, 과실수, 벼, 호밀, 대두, 포도덩굴, 밀, 장식용 식물, 사탕수수와 같은 다양한 작물 및 수많은 종자에 대한 수많은 진균을 박멸하는 데 특히 중요하다.
- <20> 이들은 다음 식물 병원성 진균: 곡류의 흰가루병 (*Erysiphe graminis*(powdery mildew)), 박과식물의 흰가루병 (*Erysiphe cichoracearum* 및 *Sphaerotheca fuliginea*), 사과의 흰가루병 (*Podosphaera leucotricha*), 포도의 흰가루병 (*Uncinula necator*), 곡물의 녹병류 (*Puccinia* species), 목화 및 잔디의 모잘록병류 (*Rhizoctonia* species), 곡물 및 사탕수수의 광부기병류 (*Ustilago* species), 사과의 검은별무늬병 (*Venturia inaequalis* (scab)), 곡물의 무늬병류 (*Helminthosporium* species), 밀의 껌질마름병 (*Septoria nodorum*), 딸기 및 포도의 회색 공팡이병 (*Botrytis cinerea* (gray mold)), 땅콩의 갈색무늬병 (*Cercospora arachidicola*), 밀 및 보리의 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이데스 (*Pseudocercospora herpotrichoides*), 벼의 도열병 (*Pyricularia oryzae*), 감자 및 토마토의 역병 (*Phytophthora infestans*), 포도의 노병균 (*Plasmopara viticola*), 채소 및 과일의 검은무늬병류 (*Alternaria* species) 및 썩음병 (*Fusarium*) 및 무늬병류 (*Verticillium* species)를 박멸하는데 특히 적합하다.
- <21> 이들은 자재 보호 (예를 들면, 목재 보호), 예를 들면 파에실로마이세스 바리오티이 (*Paecilomyces variotii*)에 대한 자재 보호에 사용할 수도 있다.
- <22> 화학식 I의 화합물 및 화합물 II는 동시에, 함께 또는 개별적으로, 또는 연속적으로 사용할 수 있으며, 개별적인 사용 순서는 일반적으로 박멸 결과에 영향을 미치지 않는다.
- <23> 화학식 I의 화합물 및 화합물 II는 통상 50:1 내지 2:1, 바람직하게는 40:1 내지 1.8:1, 특히 30:1 내지 1.8:1 (화합물 II:화학식 I의 화합물)의 중량비로 사용된다.
- <24> 본 발명에 따른 혼합물의 사용률은 목적하는 효과의 속성에 따라 좌우되며, 화학식 I의 화합물의 경우 0.005 내지 0.5 kg/ha, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 kg/ha, 특히 0.01 내지 0.3 kg/ha이다. 화합물 II의 사용률은 그에 따라 0.1 내지 10 kg/ha, 바람직하게는 0.5 내지 5 kg/ha, 특히 1 내지 4 kg/ha이다.
- <25> 종자 처리용 혼합물의 사용률은 일반적으로 종자 1 kg 당 0.001 내지 100 g, 바람직하게는 0.01 내지 50 g, 특히 0.01 내지 10 g이다.
- <26> 식물에 대해 병원성인 해로운 진균이 박멸되어야 하는 장소에는, 화학식 I의 화합물 및 화합물

II의 혼합물, 또는 화학식 I의 화합물 및 화합물 II를 개별적으로 사용하거나 또는 함께 사용하는 것은 식물의 파종 전 또는 후 또는 식물의 발아 전 또는 후에 종자, 식물 또는 토양에 분사하거나 또는 살포함으로써 행한다.

- <27> 본 발명에 따른 살진균성 상승작용 혼합물 또는 화학식 I의 화합물 및 화합물 II는 즉석 분무가 능한 용액제, 분말제 및 현탁액제 또는 고농도 수성, 유성 또는 다른 상태의 현탁액제, 분산액제, 유화액제, 유분산액제, 페이스트제, 살포제, 분산제 또는 과립제의 형태로 제조할 수 있고, 분사, 분무, 살포, 분산에 의하거나 부어서 사용할 수 있다. 사용 형태는 사용 목적에 따라 좌우되고; 어떤 경우이든 본 발명에 따른 혼합물이 가능한 한 미세하고 균일하게 분산될 수 있어야 한다.
- <28> 제제화는 통상의 방법에 의해, 예를 들면 용매 및(또는) 담체를 첨가하여 제조한다. 유화제 또는 분산제와 같은 불활성 첨가제를 통상 제형과 혼합한다.
- <29> 적합한 표면 활성 물질로는 방향족 술폰산, 예를 들면 리그닌술폰산, 페놀술폰산, 나프탈렌술폰산, 디부틸나프탈렌술폰산 및 지방산의 알칼리 금속염, 알칼리토금속염 및 암모늄염, 알킬술폰산염, 알킬아릴술폰산염, 알킬, 라우릴 에테르 및 지방 알콜 황산염, 및 황산화 헥사-, 헵타- 및 옥타데칸올의 염, 지방 알콜 글리콜 에테르의 염, 술폰산화 나프탈렌 또는 그의 유도체와 포름알데히드와의 축합물, 나프탈렌 또는 나프탈렌술폰산과 페놀 및 포름알데히드와의 축합물, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 에톡실화 이소옥틸-, 옥틸- 또는 노닐페놀, 알킬페놀 또는 트리부틸페닐 폴리글리콜 에테르, 알킬아릴 폴리에테르 알콜, 이소트리데실 알콜, 지방족 알콜/에틸렌 옥사이드 축합물, 에톡실화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 또는 폴리옥시프로필렌 알킬 에테르, 라우릴 알콜 폴리글리콜 에테르 아세테이트, 소르비톨 에스테르, 리그닌아황산염 페액 또는 메틸셀룰로스가 있다.
- <30> 분산 및 살포 분말제는 화학식 I의 화합물 또는 화합물 II 또는 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 혼합물을 고상 담체와 함께 혼합 또는 밀링시킴으로써 제조할 수 있다.
- <31> 과립제 (예를 들면, 코팅, 함침 또는 균질 과립제)는 통상 활성 성분 또는 성분들을 고상 담체에 결합시킴으로써 제조한다.
- <32> 사용되는 충전제 및 고상 담체의 예로는 실리카겔, 실리카, 규산염, 활석, 카올린, 석회석, 석회, 백운, 교회점토, 황토, 점토, 백운석, 규조토, 황산칼슘, 황산마그네슘, 산화마그네슘, 분쇄 플라스틱과 같은 무기질 토류, 황산암모늄, 인산암모늄, 질산암모늄, 우레아와 같은 비료 및 곡분, 목피분, 목분 및 낙화생분, 셀룰로스 분말과 같은 식물성 물질 및 기타의 고상 담체가 있다.
- <33> 제형은 일반적으로 화학식 I의 화합물 또는 화합물 II 또는 화학식 I의 화합물 및 화합물 II의 혼합물 중 하나를 0.1 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 90 중량% 함유한다. 이러한 목적에 사용되는 활성 성분의 순도는 90 내지 100%, 바람직하게는 95 내지 100%이다 (NMR 또는 HPLC 스펙트럼에 의함).
- <34> 화학식 I의 화합물 또는 화합물 II 또는 혼합물 또는 대응하는 제형은 살진균성 유효량의 혼합물 또는 개별적으로 사용할 때 화학식 I의 화합물 및 화합물 II를 사용하여 해로운 진균, 또는 이들로부터 보호하고자 하는 식물, 종자, 토양, 지역, 자재 또는 장소를 처리함으로써 사용된다. 해로운 진균에 의해 공격을 받기 전 또는 공격을 받은 후 사용할 수 있다.
- <35> <해로운 진균에 대한 본 발명에 따른 혼합물의 상승적 효과의 실시예>
- <36> 화합물 및 혼합물의 살진균성 작용을 다음 시험으로 증명하였다.
- <37> 활성 성분을 시클로헥산은 70 중량%, 네카닐 (Nekaniil (등록 상표)) LN (루텐솔 (Lutensol (등록 상표)) AP6, 유화 및 분산 작용을 갖는 에톡실화 알킬페놀 기재의 습윤제) 20 중량% 및 에멀포르 (Emulphor (등록 상표)) EL (에멀란 (Emulan (등록 상표)) EL, 에톡실화 지방족 알콜 기재의 유화제) 10 중량%의 혼합물 중의 20% 농도의 에멀전으로서 개별적으로 또는 함께 제조하고, 물로 원하는 농도로 희석 시켰다.
- <38> 평가는 공격받은 잎 지역의 백분율을 구하여 행하였다. 이들 백분율은 효능으로 전환되었다. 활성 성분 혼합물에 대해 기대되는 효능은 하기 수학식의 콜비식 [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967년)] 에 의해 계산하고 관찰된 효능과 비교하였다.
- <39>
$$E = x + y - x \cdot y/100$$
- <40> E: 농도 a 및 b의 활성 성분 A 및 B의 혼합물의 사용시 미처리 대조용의 %로서 나타낸 기대되는 효능
- <41> x: 농도 a의 활성 성분 A의 사용시 미처리 대조용의 %로서 나타낸 효능
- <42> y: 농도 b의 활성 성분 B의 사용시 미처리 대조용의 %로서 나타낸 효능
- <43> 효능 0이란 처리된 식물에 대한 공격이 미처리 대조용 식물에 대한 공격에 상응한다는 것을 의미하고; 효능 100은 처리된 식물이 공격받지 않았음을 나타내는 것을 의미한다.
- <44> A. 포도의 노병균 (Plasmopara viticola (vine peronospora))에 대한 효능
- <45> 화분의 포도 (종: Mueller Thurgau)에 활성 성분 제제를 사용하여 흐를 정도로 분사하였다. 8일 후, 식물에 진균인 노병균 (Plasmopara viticola)의 포자의 현탁액을 분사하고 먼저 24 °C 및 100% 습도에서 48시간 동안 보관하였다. 이어서, 시험 식물을 20 내지 30 °C의 온실속에 5일 동안 방치하였다. 평가하기 전에, 식물을 다습 분위기하에 16시간 동안 더 보관하였다. 잎의 밑면을 검사하여 평가하였다.

활성 성분	시용률 [ppm]	효능 [%]
-/-*	-	0
Ia	31	48
Ia	8	0
IIc	310	80
IIc	80	48
혼합물 [시용률]	효능 [관찰치]	효능 [이론치]
Ia + IIc [31 + 310]	100	90
Ia + IIc [8 + 80]	95	48

* 미처리 대조용의 77% 공격

<47> B: 역병 (Phytophthora infestans (late blight))에 대한 효능

<48> 토마토 식물 (종: Große Fleischtomate)의 잎을 먼저 활성 성분의 수성 제제로 처리하였다. 약 48시간 후, 식물을 역병 (Phytophthora infestans)의 포자의 현탁액으로 감염시켰다. 이어서, 이와 같은 방식으로 처리한 식물을 16 내지 18 °C 및 상대 습도 100%에서 6일 동안 배양하였다. 이어서, 진균 발생 정도를 측정하였다.

활성 성분	시용률 [ppm]	효능 [%]
-/-*	-	0
Ia	8	70
Ia	4	40
IIc	80	85
IIc	40	79
혼합물 [시용률]	효능 [관찰치]	효능 [이론치]
Ia + IIc [8 + 80]	100	95
Ia + IIc [4 + 40]	94	88

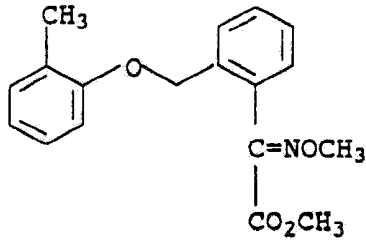
* 미처리 대조용의 34% 공격

(57) 청구의 범위

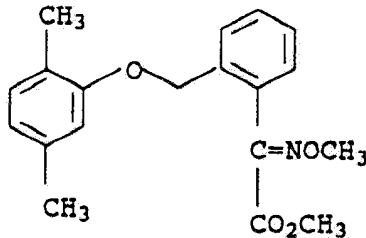
청구항 1

- a) 하기 화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 (I) 및
- b) - 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (아연 착물) (IIa),
- 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (IIb),
- 아연 암모니에이트 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (IIc) 및
- 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (IId)로 이루어지는 군으로부터 선택된 디티오카르바메이트 (II)를 화학식 (II) 대 화학식 (I)의 화합물의 중량비가 50:1 내지 2:1로 포함하는 살진균성 혼합물.

[화학식 1a]



[화학식 1b]

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1a 또는 화학식 1b의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (아연 착물) (11a)를 포함하는 살진균성 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1a 또는 화학식 1b의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11b)를 포함하는 살진균성 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1a 또는 화학식 1b의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및 아연 암모니에이트 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11c)를 포함하는 살진균성 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1a 또는 화학식 1b의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11d)를 포함하는 살진균성 혼합물.

청구항 6

제1항 기재의 화학식 1의 화합물 및 제1항 기재의 화합물 11를 화합물 (11) 대 화학식 (1)의 화합물의 중량비가 50:1 내지 2:1로 사용하여 해로운 진균, 이들의 서식지 또는 이들로부터 보호하고자 하는 식물, 종자, 토양, 지역, 자재 또는 장소를 처리하는 것을 포함하는(comprising) 해로운 진균의 박멸 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1의 화합물 및 제1항 기재의 화합물 11를 동시에 함께 또는 개별적으로 또는 연속적으로 사용하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 제1항 기재의 화학식 1의 화합물 0.005 내지 0.5 kg/ha를 사용하여 해로운 진균, 이들의 서식지 또는 이들로부터 보호하고자 하는 식물, 종자, 토양, 지역, 자재 또는 장소를 처리하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 제1항 기재의 화합물 11 0.1 내지 10 kg/ha를 사용하여 해로운 진균, 이들의 서식지 또는 이들로부터 보호하고자 하는 식물, 종자, 토양, 지역, 자재 또는 장소를 처리하는 방법.

요약

상승작용 유효량의

- a) 하기 화학식 1의 옥심 에테르 카르복실산 에스테르 및
- b) - 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (아연 착물) (11a),
- 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11b),
- 아연 암모니에이트 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11c) 및

- 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (11d)로 이루어지는 군으로부터 선택된 디티오카르바메이트 (11)를 포함하는 살진균성 혼합물.

[화학식 1]

