

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

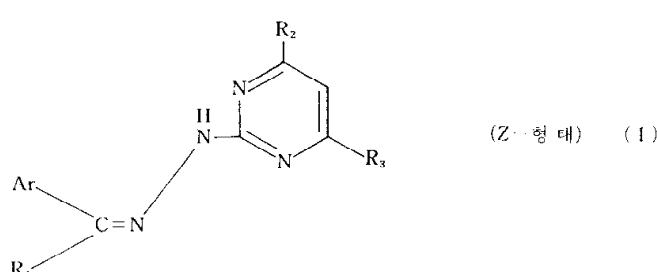
(51) Int. Cl.⁶
A01N 43/50(45) 공고일자 1996년06월08일
(11) 공고번호 특 1996-0007689

(21) 출원번호	특 1988-0012808	(65) 공개번호	1019890006143
(22) 출원일자	1988년09월30일	(43) 공개일자	1989년06월12일
(30) 우선권주장	248784/1987 1987년10월01일	일본(JP)	

(73) 특허권자
다께다 야쿠힝 코교 가부시기 가이사 우메모도 요시마사
일본국 오사카시 히가시쿠 도쇼마치 2초메 27반지
(72) 발명자
아카시 간지
일본국 효고 662 니시노미야 리오도쵸 5 1-102
아소가와 다쓰오
일본국 오사카 596 키시와다 미나미-마치 4-13
(74) 대리인
나영환, 윤동열, 안진석

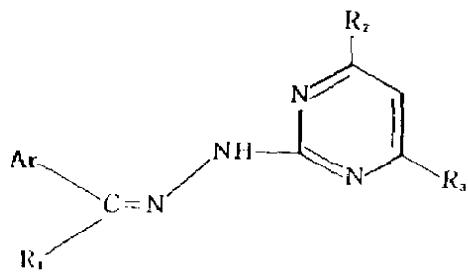
심사관 : 김동규 (책자공보 제4502호)(54) 안정화된 농약조성물**요약**

내용없음.

명세서[발명의 명칭]
안정화된 농약조성물[발명의 상세한 설명]
본 발명은 하기식(I)의 피리딘 유도체 또는 이의 염 및 4탄소수 이상의 아민 화합물을 함유하는 안정화 농약조성물에 관한 것이다.**화학식 1**

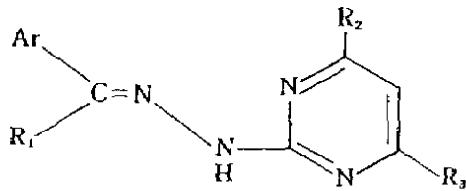
상기식에서 Ar은 적어도 저급알킬기에 의해 치환된 페닐기 ; R₁, R₂ 및 R₃는 각각 저급알킬기이다. 상기식(I)의 피리미딘 유도체 및 이들 염(후술되는 곳에서 화합물 M으로 명명)은 도열병, 옆에 반점이 생기는 병, 줄기녹병 등의 여러 식물병을 일으키는 농작물 해충에 대한 강력한 구제작용을 지니고 있으며, 이들이 농작물용 살충제 및 원예 작물용제, 특히 살균제 또는 항균제로서 유용하다는 것은 KOKAI에 의한 일본 비심사 공개특허출원 제151570/1980(USP No. 4341782)호에 교시되어 있다. 하지만, 화합물 M은 제제로 제형화시켰을 때, 다른 성분 때문에 이성화된다. 후술되는 곳에서, 화합물 M은 C=N 이중결합에 대해 Z-형태로서 다음 구조식으로 나타날 수 있으며

화학식 2



E형태로는 다음식으로 나타날 수 있다.

화학식 3



이들 두개의 기하학적 이성체는 각각 분리될 수 있다. 화합물 M은 이들 이성체의 평형혼합물로서 존재할 수 있다. 병존하는 성분의 종류 및 기타조건에 따라, 이를 평형은 E-형태로 이동할 수 있고 Z-형태로 이동하지 않을 수도 있다. 즉, 제형화시에 화합물 M의 Z형태는 E형태로 이성화될 수 있다. Z 형태 및 E 형태 둘 모두는 살충제로서 모두 효과적이다. 하지만, E형태는 Z형태처럼 화학적으로 안정하지 않기 때문에 Z형태에서 E형태로의 이성화는 어느정도는 방지되어야 한다.

일반적으로 농약적으로 활성이 있는 성분은 여러 담체 및 보조성분과 함께 제형화되어 사용된다. 화합물 M도 예외는 아니다. 화합물은 독특한 활성성분으로서 화합물을 함유하는 조성물의 형태로 사용될 뿐만 아니라 해충, 특히 진균 및 미생물 등을 구제하는데 요구되는 인력을 감소시킬 수 있는 다른 활성성분과 함께 콤비네이숀으로 사용된다. 일단 제형화되면 화합물 M은 많은 경우에 이성화가 일어난다.

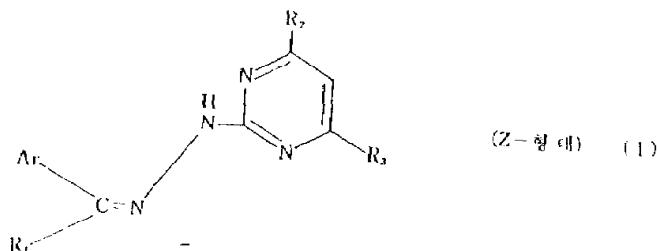
화합물 M의 이성화는 선성분 존재하에 일어난다. 화합물 및 다른 살충제 또는 진균제를 함유하는 혼합물에 대한 기대가 상기처럼 커있지만 많은 살충제 및 진균제는 자체가 산성이거나 산성조건하에서만 안정한 기타 성분이었다. 현재 사용되고 있는 보조제 또한 산성이므로 이들 성분과 혼합되었을 때 화합물 M은 상당량이 이성화된다. 담체 또한 E-형태로의 화합물 M의 이성화를 촉진한다.

그러므로, 본 발명의 제1목적은 화합물 M의 이성화를 예방할 수 있는 농약조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 제2목적은 병존하는 성분에 부작용을 일으킬이 없이 이성화에 대해 화합물 M이 안정화된 안정화 농약조성물을 제공하는데 있다. 이성화 위험으로부터 벗어날 수 있는 도열병 및 기타 작물병에 대해 강력한 구제작용을 하는 화학적 성분인 화합물 M을 함유하는 화학적 조성물을 제조하려는 기술을 연구하였을 때 본 발명가는 상기 조성물에 혼합된 어떤 종류의 아민 화합물이 화합물 M의 이성화를 억제하였고 작물, 인간 및 가축동물상에서 아무런 독성을 나타내지 않았다는 것을 발견하였다. 이에 발명가는 집중적인 연구를 한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

그러므로, 본 발명은 하기식(I)의 피리미딘 유도체 또는 이의 염 및 4탄소수 이상의 아민 화합물을 함유하는 것으로 특징짓는 안정화 농약조성물에 관한 것이다.

화학식 4



상기식에서 Ar은 적어도 하나의 저급알킬기로 치환된 페닐기이며; R₁, R₂ 및 R₃는 각각 저급알킬기이다.

본 발명은 상기의 안정화 농약조성물의 제조방법에 관한 것이다.

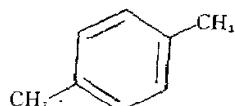
본 발명의 다른 양상은 상기 안정화 농약조성물을 농지 또는 초원에 투여하여 농지 또는 초원중의 병균 또는 해충을 박멸하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 사용되는 농약활성성분인 화합물 M은 상기 일본 비심사 특허출원 KOKAI 151570/1980(또는 USP NO. 4341782)에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다. 식(I)파리미딘 화합물의 염의 예로는 염산, 인산, 황산, 벤젠설폰산, 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 트리클로로아세트산 및 옥살산 등이다.



R1=R2=R3=CH₃ 인 화합물(화합

하기식(I)로 표현되는 Z-이성체인 화합물 M중에서 Ar이

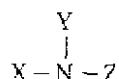


R1=R2=R3=CH₃ 인 화합물(화합물 M₂ 으로 간주)은 본 발명

의 목적에 특히 적합하다.

본 발명에 따라 사용되는 아민 화합물은 4 또는 그 이상의 탄소수를 갖는 일차, 이차 및 삼차아민으로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 것으로는 지방족아민 및 디아민 화합물이다. 바람직한 아민은 4-150탄소수의 아민으로서 하기식으로 나타난다.

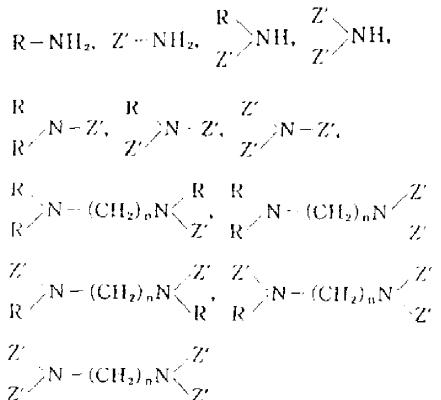
화학식 5



상기식에서 X, Y, Z는 각각 수소 또는 알킬로서 적어도 X, Y 및 그중 적어도 하나는 알킬기임을 조건으로 하는데 알킬기는 산소에 의해 방해받은 것이며 또한 히드록시 또는 아미노에 의해 치환된 것일 수 있다. 특히 바람직한 것으로는 X, Y 및 Z중 하나가 수소이며 나머지 둘이 상기 정의한 알킬이거나, 또는 X, Y 및 Z중 어느 둘이 수소, 나머지 하나가 상기 알킬기인 경우이다. 상기 아민의 X, Y, Z로 나타나는 알킬기를 함유하는 지방족 치환체는 바람직하게는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 및/또는 히드록시기 또는 아미노기에 의해 치환될 수 있는 알킬기이다. 디아민 화합물에 있어서, 에틸렌 디아민, 트리메틸렌 디아민같은 일킬렌 디아민이 바람직하며 이들 디아민상의 치환체는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 및/또는 일킬기인 것이 바람직하다. 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌기 각각은 수소원자를 말단으로 하는 연속적으로 연결된 하나 이상의 옥시에틸렌 또는 옥시프로필렌으로 구성되어 있다.

본 발명에 따라 사용되는 4 또는 그 이상의 탄소원자를 갖는 아민 화합물의 예는 하기식의 아민들이다.

화학식 6

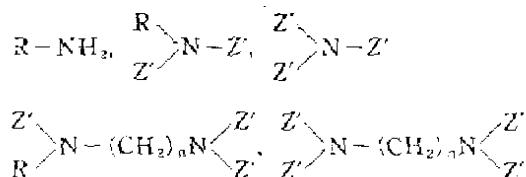


상기식에서 R은 알킬기, 바람직하게는 4-20탄소수 ; Z'는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{H}^+$:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R} \end{array}$
n 각각은 이들이 1회 이상 헐어나는 경우 자열수로서 바람직하게는 1-40, n은 2 또는 3 ; R, Z' 및 탄소 수는 4이상일 것을 조건으로 한다.

본 발명의 농약조성물이 화합물 M외에 산성성분을 포함하는 경우 특히 상기식의 아민 화합물 가운데서 하기식의 아민 화합물이 활성성분에 역으로 영향을 끼치지 않으면서 화합물 M의 이성화를 효과적으로 억제하는 것으로 나타났다.

화학식 7



상기식에서 각 심볼은 상기 정의한 것과 동일하다. 또한, 이러한 아민 화합물 가운데서 하기식의 아민은 화합물 M의 이성화를 방지하고 제제를 안정화시키고, 작물, 인간 및 가축동물에 최소의 독성을 보장한다는 점에서 가장 바람직하다.

화학식 8



화학식 9



화학식 10



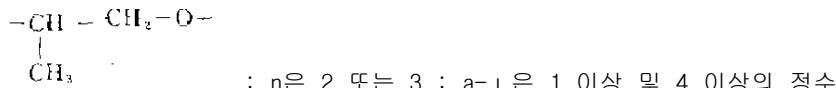
화학식 11



화학식 12



상기식(1)-(5)에서, R₄, R₅ 및 R₆는 4-20탄소수의 알킬을 뜻하고 ; Z는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는



$\leq a+b+c+d \leq 40$; $3 \leq e+f+g \leq 40$; $3 \leq h+i+j \leq 40$; $2 \leq k+l \leq 40$ 이다.

화합물 M 및 도열병, 잎의 반점이 생기는 병에 대해 우수한 억제작용을 갖는 성분 및 S,S'-(2-디메틸아미노 트리메틸렌)비스(티오카르바메이트)하이드로클로라이드[후술되는 곳에서 카르텝 히드로클로라이드로 간주, 시판명], 쌀의 쟁벌레, 메뚜기 및 다른 해로운 곤충에 대한 우수한 억제작용을 나타내는 성분들중 하나를 함유하는 혼합물중에서 식(5)의 아민은 카르텝 히드로클로라이드에 역으로 영향을 끼치지 않고 화합물 M의 이성화를 효과적으로 방지한다는 점에서 특히 바람직하다. 바람직한 아민(5)의 예는 폴리옥시에틸렌(후술되는 곳에서 POE)(2-40)라우릴아민, POE(2-40)스테아릴아민, POE(2-40)올레일아민, 폴리옥시프로필렌(POE)(2-40)라우릴아민, POE(2-40)스테아릴아민 및 POE(2-40)올레일아민 등을 포함한다.

본 발명에 따라 사용되는 아민 화합물은 시약[예, 식(1)화합물], 계면활성제[예, 식(2)-(4)의 아민] 또는 색소분산제/부식억제제[예, 식(5)의 아민] 등으로 시판되는 상업적 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민이 또한 본 발명에 따라 생성될 수 있으며 이 방법은 산화에틸렌 또는 산화프로필렌을 트리에탄올아민 또는 에틸렌디아민(예, H. Horiguchi : Gosei Kaimen Kasseizai가 발명한 Sankyo Shuppan사의 합성 계면활성제)을 첨가하는 계면활성제 합성공정 또는 아민 합성공정[예, The Chemical Society of Japan잡지 참조] ; Zikken Kagaku Koza(Experimental Chemistry Series) 20, Synthesis of Organic Compounds(II), Maruzen참조]을 포함한다. 본 발명 실시에 사용될 수 있는 상업적 시판용 아민은 라우릴아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 디메틸아미노프로판, 디메틸아미노프로필아민 등을 포함한다.

첨가되는 아민의 양은 중요하지 않지만 총 조성을 100중량부에 대하여 약 0.05-10중량부, 바람직하게는 약 0.1-5중량부의 아민이 바람직하다.

일반적으로 본 발명의 농약조성물은 분제, 습윤성 파우더, 입제, 에어로졸 등의 형태로 얻어지는데 이들은 식(1)의 피리미딘 유도체 및 이의 염(화합물 M) 및 상기 아민을 필요하다면 다른 농약활성 성분, 담체 및 보조제와 혼합시킴으로서 만들어진다. 분제의 경우에 있어서, 이들은 유동성을 감소시키는 적합한 첨가제(예, 액체 파라핀)를 첨가시킴으로서 유동성이 없는 분제(DL 분제, Driftless 분제)로 만들어질 수 있다. 이러한 담체 및 보조제의 예는 다양한 계면활성제(예, 리그닌설포네이트, 알킬벤젠설포네이트 등), 분산제(예, 에틸렌글리콜, 글리세롤 등), 응결방지제(예, 화이트 카본), 결합제, 흙착제 및 산화방지제(예, 디부틸하드록시톨루엔, 4,4'-티오비스-6-삼차부틸-3-메틸페놀, 펜타에리쓰리틸-테트라카스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하드록시페닐)프로피오네이트] (후술되는 곳에서 irganox 1010) 등, 방부제(예, 소르빈산, 칼륨소르베이트 등), 상승제, 습윤제, 안정제, 용매, 부형제, 회석제, 혼탁제, 투파보조제, 농후제 또는 점도증진제 등을 포함한다. 화합물 M 이외의 농약활성성분의 예는 유기황, 유기인, 유기비소, 유기염소, 다른 살균제, 카르바메이트, 피레쓰로이드 및 다른 살충제/진드기 박멸약, 다양한 항생제 등이 있다. 담체 및 보조제의 예로서 다른 콩가루, 담배가루, 밀가루, 텁밥 등의 식물성 파우더, 점토(고령토, 벤토나이트, 산점토) 탈크(탈륨파우더, 피로파라이트파우더 등), 실리카(규조토, 예 래디오라이트), 운모파우더 등의 광물파우더 뿐만 아니라 탄산칼슘, 황파우더, 활성화된 탄소 등 같은 고체담체/보조제 등을 포함한다. 후술되는 것은 농약활성성분의 리스트이다.

유기황 살균제는 아연 에틸렌 비스(디티오카르바메이트), 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트), 암모늄 에틸렌비스(디티오카르바메이트), 디아연비스(디메틸티오카르바메이트), 에틸렌비스(디티오카르바메이트) 등이다.

유기인 살균제는 S-벤질 0,0-디이소프로필 티오포스페이트, S,S-디페닐 0-에틸 디티오포스페이트 등이다.

유기비소 살균제는 철메탄아소네이트, 철암모늄 메탄아소네이트 등이다.

유기염소 살균제는 펜타클로로페놀, 테트라클로로이소프탈로니트릴, 4,5,6,7-테트라클로로탈리드(이후부터 프탈리드로 언급) 등이다.

다른 살균제는 5-메틸-1,2,4-트리아졸로[3,4-b]벤조티아졸(시판명 : 트리시클로아졸, 이후부터 트리시클로아졸로 간주), N-(트리클로로메틸티오)-4-시클로헥센-1,2-디카르복스아미드, 페나진 5-옥사이드, 메틸 1-(부틸카르바모일)2-벤즈이미다졸카르바메이트 등이다.

유기인 살충제는 0,0-디메틸-0-4-니트를-*m*-톨릴포스포로키오에이트(이후부터 MEP), S-[1,2-비스(에톡시카르보닐)에틸]0,0-디메틸디티오포스페이트, 2,2-디클로로비닐디메틸포스페이트, 디메틸 2,2,2-트리클로로-1-하드록시에틸 포스포노에이트, 0,S-디메틸 N-아세틸포스포로아미도티오레이트, 디메틸(E)-1-메틸-2-메틸카르바모일비닐포스페이트, 0,0-디메틸 S[α (에톡시카르보닐)벤질]디티오포스페이트, 0,0-디메틸-S-(N-메틸카르바모일메틸)디티오포스페이트 등이다.

유기염소 살충제는 6,7,8,9,10,10-헥사클로로-1,5,5a,9,9a-헥사하이드로-6,9-메타노-2,4,3-벤조디옥사티에핀 3-옥사이드(벤조핀) 등이다.

카르바메이트 살충제는 1-나프틸 *n*-메틸카르바메이트, *m*-톨릴 N-메틸카르바메이트, 0-이차부틸페닐 N-메틸카르바메이트(후술되는 곳에서 BPM로 간주) 등이다.

피레트로이드 살충제는 피레트린, 알레트린, 레스메트린, 2-(4-에톡시페닐)-2-메틸프로필 3-페녹시벤질에테르(이후부터 에토펜프록스로 간주) 등이다.

항생제는 블라스티시린 S, 카수가마이신, 폴리옥신, 옥시테트라시클린, 발리데마이신 A 등이다.

다른 살충제는 카르텝 히드로클로라이드, S-메틸-N-(메틸-카르바모일옥시)티오아세트이미데이트, S,S'-[2-(디메틸아미노)트리메틸렌]디(벤젠티오설폰네이트)[후술되는 곳에서 벤젤텔로로 간주-시판명] 등이다. 본 발명의 실시에 있어서, 상기 농약활성성분은 단독 또는 혼합사용될 수 있다. 조성물 100중량부에 대하여 포함되는 화합물 M의 양은 문제의 경우 약 0.0001-50중량부, 습윤성 파우더 및 에오로졸의 경우 약 10-90중량부, 과립제의 경우 약 0.1-50중량부이다. 문제의 경우 상기보다 더 많은 양인 0.001-20중량부의 화합물 M 함량도 가능하다.

사용되었을 때 다른 활성성분은 화합물 M에 대해 10:-1:10의 양으로 혼합되며 바람직하게는 7:1-1:7의 비율로 혼합된다.

본 발명의 농약조성물은 상기 활성물질을 공지된 제조절차에 따라 적합한 용량으로 만들 수 있다. 예를들면, 화합물 M 및 아민, 필요하다면 보조성분 및 담체성분을 하나 또는 그 이상의 농약활성성분 유무에 관계없이 NAUTA 혼합기에서 혼합한다. 문제 및 습윤성 파우더의 제조시에 혼합물을 밀어 넣어 분쇄한다. 과립제의 경우, NAUTA 혼합기에 의해 얻은 혼합물을 물첨가, 신장, 입자화한뒤 건조시켜 입자를 산출하는 습윤과립화 공정 처리하거나 또는 강모래, 부석 등의 입자를 농약활성성분 및 다른 첨가제로 피복시켜 제조하는 것이다. 유동성제는 화합물 M, 아민 등 다른 보조제를 하나 또는 그 이상의 다른 농약활성성분 유무에 관계없이 액체(물 또는 오일)와 혼합시킨뒤 혼합물을 습식분쇄시킴으로서 제조된다.

본 발명의 농약조성물 제법은 상기 예에 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 농약조성물 양은 농지, 투여시간, 투여방법, 억제하고자 하는 병 또는 해충, 작물 등에 따르지만 일반적으로 농지 또는 초원에 대하여 약 0.05-50g, 바람직하게는 약 0.1-15g의 활성성분인 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면 조성물에서 상응하는 E-이성체로 Z-형태의 화합물 M의 이성화는 조성물이 후술되는 테스트 실시예에서 나타난 것처럼 장시간 보호되었을 때 조차도 억제될 수 있다. 그러므로 안정한 농약생성물이 제공된다.

하기의 실시예, 참고실시예 및 테스트 실시예는 본 발명을 구체화한다. 이번 실시예에서 모든 %와 부는 특별한 언급이 없는 한 중량으로 표시된다.

실시예에서 화합물 M₁ 및 화합물 M₂이 둘은 화합물 M의 종이다. 이 화합물들은 Z-이성체이기 때문에 M₁(Z) 및 M₂(Z)로 명명될 수 있으며 M₁(E) 및 M₂(E)로 명명된 상응하는 E-이성체와는 구별된다.

실시예 1

2부의 화합물 M₁(Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 n-아밀아민 및 85부의 점토중량을 잰뒤 분말기에 넣고 분쇄한다. 이후에 혼합물을 섬광분쇄기에 넣고 분쇄하여 문제를 산출한다.

실시예 2

2부의 화합물 M₁(Z), 1부의 트리시클로아졸, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 라우릴아민 및 85.5부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 3

2부의 화합물 M₁(Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 폴리옥시에틸렌(5)-트리에탄올아민, 2부의 화이트카본, 91부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 4

2부의 화합물 M₁(Z), 1.6부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.3부의 발리다마이신 A, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 2부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(5)에틸렌디아민 및 90.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 5

2부의 화합물 M₁(Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(3)코코넛유 알킬아미노프로필아민 및 85부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 6

2부의 화합물 M₁(Z), 1.6부의 프탈리드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(2)라우릴아민 및 88부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 7

2부의 화합물 M₁(Z), 1.6부의 프탈리드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(15)라우릴아민 및 88부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 8

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.3부의 발리다마이신, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 2부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(2)스테아릴아민 및 90.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 9

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.6부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 2부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(40)스테아릴아민 및 91부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 10

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 2부의 화이트 카본, 1부의 폴리프로필렌(2)라우릴아민 및 91부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 11

0.6부의 화합물 M_1 (E), 1.4부의 화합물 프탈리드 M_1 (Z), 0.2부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(2)라우릴아민 및 95.8부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 12

2부의 화합물 M_1 (Z), 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 폴리옥시에틸렌(5)트리에탄올아민, 2부의 화이트 카본, 94.5부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 13

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 1부의 스테아릴아민 및 85부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 14

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 벤설텁, 0.3부의 발리다마이신 A, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 3부의 화이트 카본, 1부의 폴리프로필렌(2)라우릴아민 및 89.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 15

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 벤설텁 0.2부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 화이트 카본, 1부의 폴리옥시에틸렌(5)에틸렌디아민 및 92.3부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

실시예 16

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 0.3부의 발리다마이신 A, 0.5부의 에토펜프록스, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 2.0부의 화이트 카본, 0.05부의 이르가녹스-1010, 1.0부의 POE(2)라우릴아민 및 92.35부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 1

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2부의 카르텝 히드로클로라이드, 3부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5부의 화이트 카본, 86부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 2

0.6부의 화합물 M_1 (E), 1.4부의 화합물 M_1 (Z), 0.2부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 화이트 카본, 96.8부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 3

0.4부의 화합물 M_2 (E), 1.6부의 화합물 M_2 (Z), 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 1부의 화이트 카본, 96.5부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 4

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.0부의 트리시클로아졸, 2.0부의 카르텝 히드로클로라이드, 3.0부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5.0부의 화이트 카본, 86.5부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 5

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2.0부의 카르텝 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 2.0부의 화이트 카본, 92.0부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제

를 산출한다.

비교실시예 6

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2.0부의 카르탭 히드로클로라이드, 0.3부의 발리다마이신, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 2.0부의 화이트 카본, 91.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 7

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 3.0부의 BPMC, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 5.0부의 화이트 카본, 88.0부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 8

2부의 화합물 M_1 (Z), 2.0부의 카르탭 히드로클로라이드, 0.5부의 이소프로필산 포스페이트, 2.0부의 화이트 카본, 93.5부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 9

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2.0부의 벤설탱, 0.3부의 발리다마이신 A, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 3.0부의 화이트 카본, 90.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 10

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 2.0부의 벤설탱, 0.2부의 이소프로필산 포스페이트, 1.0부의 화이트 카본, 93.9부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일하게 실시하여 문제를 산출한다.

비교실시예 11

2부의 화합물 M_1 (Z), 1.5부의 프탈리드, 0.3부의 발리다마이신, 0.5부의 에토펜프록스, 0.3부의 이소프로필산 포스페이트, 2.0부의 화이트 카본, 0.05부의 이르가녹스-1010, 93.35부의 점토중량을 잰뒤 실시예(1)과 동일방식으로 처리하여 문제를 산출한다.

테스트실시예

실시예(1-16) 및 비교실시예(1-11)에 따른 생성물 각각 20g을 시료병에 따로 넣은뒤 밀봉하여 실온에서 1년간 보관하였다. 이후에 시료를 꺼낸직후 고온액체 크로마토그래피 처리하여 화합물 M_1 및 M_2 의 E- 및 Z-이성체 함량을 분석한다.

$$\text{화합물 } M(E) \text{ 함량} (\%) = \frac{\text{화합물 } M(E) \text{의 양}}{\text{화합물 } M(E) + \text{화합물 } M(Z) \text{의 합 양}} \times 100$$

화합물 $M(E)$ 함량 변화는 하기식에 의해 계산될 수 있다.

화합물 $M(E)$ 함량에서의 변화=1년 보관후 화합물 $M(E)$ 함량-테스트시의 화합물 $M(E)$ 함량.

테스트 출발시의 화합물 $M(E)$ 함량은 실시예 1-10, 12-16 및 비교실시예 1-11 생성물에서는 0%, 실시예 11 및 비교실시예 2의 생성물에서는 30%, 비교실시예 3의 생성물에서는 20%였다.

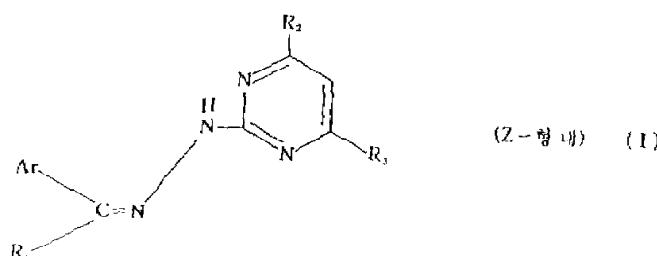
[표 1]

설 사 예	첨가제	첨가제의 양	실온에서 1년간 보관시에 E-이성체 함량의 변화	
			E-이성체	보관시에
1	n-아밀아민	1	4.7	
2	라우릴아민	1	0	
3	폴리우서에틸렌(POE) (5)-트리에탄올아민	1	2.4	
4	POE(5)에틸렌디아민	1	1.0	
5	POE(3)N-코코넛유 일蔻아민노프로필아민	1	1.9	
6	POOE(2)라우릴아민	1	1.8	
7	POE(15)라우릴아민	2	7.6	
8	POE(2)스테아릴아민	1	5.7	
9	POE(40)스테아릴아민	2	6.5	
10	폴리프로필렌(2)라우릴아민	1	1.8	
11	POE(2)라우릴아민	1	0	
12	POE(5)트리에탄올아민	1	1.8	
13	스테아릴아민	1	2.2	
14	폴리프로필렌(2)라우릴아민	1	1.5	
15	POE(5)에틸렌디아민	1	0.8	
16	POE(2)라우릴아민	1	0.6	
비교 실시예		—	21.5	
1	—	—	11.6	
2	—	—	20.0	
3	—	—	22.3	
4	—	—	18.5	
5	—	—	20.8	
6	—	—	21.7	
7	—	—	20.1	
8	—	—	16.9	
9	—	—	13.1	
10	—	—	17.3	

(57) 청구의 범위

청구항 1

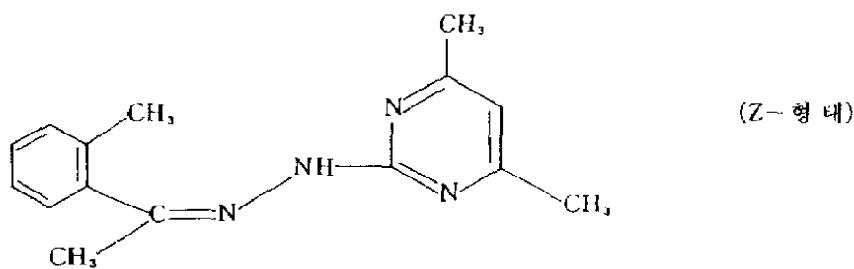
하기식으로 나타나는 피리미딘 유도체 또는 이의 염 및 4탄소수 이상의 아민 화합물을 함유하는 안정화된 농약조성물.



상기식에서 Ar은 하나 이상의 알킬에 의해 치환된 페닐기 ; R₁, R₂ 및 R₃는 각각 저급알킬기이다.

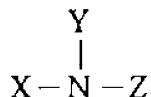
청구항 2

제1항에 있어서, 피리미딘 유도체는 하기식의 화합물인 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.



청구항 3

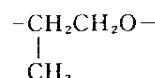
제1항에 있어서, 아민 화합물은 하기식의 4-150탄소수를 지닌 아민 화합물인 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.



상기식에서 X, Y, Z는 각각 수소 또는 알킬로서 X, Y 및 Z중 하나 이상의 것이 알킬기임을 조건으로 하며, 상기 알킬기는 산소에 의해 방해받은 것과 히드록시 또는 아미노로 치환된 것일 수 있다.

청구항 4

제2항에 있어서, 아민 화합물은 하기식의 화합물인 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.



상기식(1)-(5)에서 R_4 , R_5 및 R_6 는 4-20탄소수의 알킬기이며 ; Z는 또는
 $-CH_2CH_2O-$;

n 은 2 또는 3이며 $a-l$ 각각은 1 이상의 정수이고,
 $4 \leq a + b + c + d \leq 40$; $3 \leq e + f + g \leq 40$; $3 \leq h + i + j \leq 40$; $2 \leq k + l \leq 40$ 이다.

청구항 5

제2항에 있어서, 4,5,6,7-데트라클로로프탈리드를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 5-메틸-1,2,4-트리아졸로[3,4-b]벤조티아졸을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, S,S'-(2-디메틸아미노트리메틸렌)비스(티오카르바메이트)히드로클로라이드를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, S,S'-[2-(디메틸아미노)트리메틸렌]디(벤젠티오설포네이트)를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 9

제5항 또는 제6항에 있어서, 2-(4-에톡시페닐)-2-메틸프로필 3-페녹시벤질에테르를 추가로 함유하는

것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 10

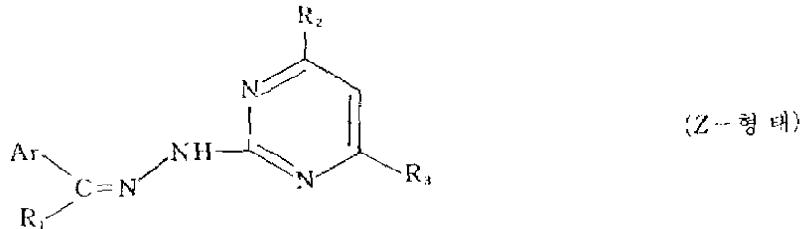
제8항에 있어서, 발리다마이신 A를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 아민 화합물의 양은 총 조성을 100중량부에 대하여 약 0.05-10중량부인 것을 특징으로 하는 안정화된 농약조성물.

청구항 12

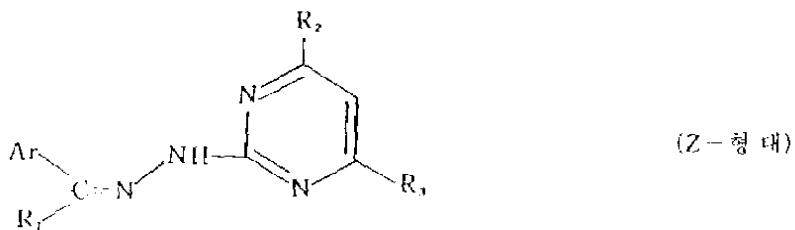
하기식의 피리미딘 유도체 또는 이의 염 및 4탄소수 이상의 아민 화합물 담체와 혼합시키는 것을 포함하는 안정화된 농약조성물을 제조하는 방법.



상기식에서 Ar은 하나 이상의 저급알킬기에 의해 치환된 페닐기이며 ; R₁, R₂ 및 R₃는 각각 저급알킬기이다.

청구항 13

하기식의 피리미딘 유도체, 또는 이의 염 및 4탄소수 이상의 아민 화합물을 함유하는 안정화된 농약조성물을 활성성분으로서 농지 또는 초원 1아트(are)당 약 0.05-50g의 양으로 투여하는 것을 포함하는 농지, 또는 초원에 존재하는 식물 병원균 또는 해충을 박멸하는 방법.



상기식에서 Ar은 하나 이상의 저급알킬기에 의해 치환된 페닐기이며 ; R₁, R₂, R₃는 각각 저급알킬기이다.