

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132078号
(P4132078)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int. Cl.		F I	
AO 1 N 57/20	(2006.01)	AO 1 N 57/20	A
AO 1 N 43/54	(2006.01)	AO 1 N 43/54	A
AO 1 N 43/653	(2006.01)	AO 1 N 43/653	G
AO 1 N 57/22	(2006.01)	AO 1 N 57/20	B
AO 1 P 3/00	(2006.01)	AO 1 N 57/22	A

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-503916
 (86) (22) 出願日 平成9年6月26日(1997.6.26)
 (65) 公表番号 特表2000-513371(P2000-513371A)
 (43) 公表日 平成12年10月10日(2000.10.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1997/001738
 (87) 国際公開番号 W01998/000021
 (87) 国際公開日 平成10年1月8日(1998.1.8)
 審査請求日 平成16年5月24日(2004.5.24)
 (31) 優先権主張番号 9613637.9
 (32) 優先日 平成8年6月28日(1996.6.28)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者
 アグレボ・ユー・ケイ・リミテッド
 イギリス国ケンブリッジ、シー・ビー2
 5エイチ・ユー、ホウクストン(番地なし)
)
 (74) 代理人
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人
 弁理士 西村 公佑
 (72) 発明者
 クライナー, ハンス-イエルク
 ドイツ連邦共和国デー—61476クロン
 ベルク、アルケーニヒシュトラーセ11ア
 ー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺菌組成物

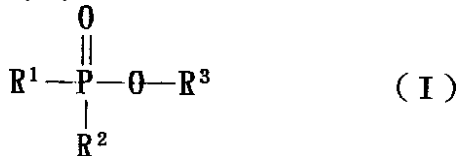
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分：

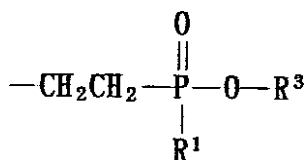
(a) フルキンコナゾールまたはアゾキシストロピン、および、

(b) 下記式 I：



〔式中、R¹はC₆₋₂₀-アルキル、C₆₋₂₀-アルコキシまたは場合により置換されたフェニルであり、

R²はベンジル、場合によりNHまたはOの介在するC₆₋₂₀-アルキル(但しNHまたはOはアルキル鎖中に存在する)、ジ-C₆₋₂₀-アルキルアミノまたは基：



であり、

R³はC₆₋₂₀-アルキルである〕のホスホネートまたはホスフィネート少なくとも1つの混合物を含有する殺菌組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は新しい殺菌組成物に関する。

従来の技術

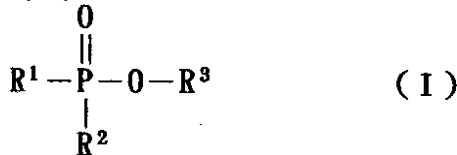
米国特許No.2927014号は除草剤活性を有するホスホネートおよびホスフィネートを開示している。WO 9418837号およびWO 9304585号には、特定のホスホネートが特定の除草剤の活性を増強することが開示されている。本発明者等は今回そのような化合物が植物病原性の菌の抑制のために用いられる特定の殺菌剤と組み合わせても好都合に使用できることを発見した。

詳細な説明

本発明は下記成分：

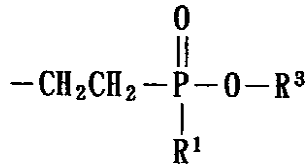
(a) フルキンコナゾールまたはアゾキシストロピン、および、

(b) 下記式 I：



〔式中、R¹はC₆-20-アルキル、C₆-20-アルコキシまたは場合により置換されたフェニルであり、

R²はベンジル、場合によりNHまたはOの介在するC₆-20-アルキル、ジ-C₆-20-アルキルアミノまたは基：



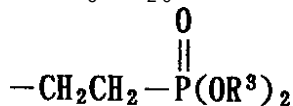
であり、

R³はC₆-20-アルキルである〕のホスホネートまたはホスフィネート少なくとも1つの混合物を含有する殺菌組成物を提供する。

R¹がC₆-C₂₀-アルコキシでありR²がC₆-C₂₀アルキルである式Iのホスホネートは知られている。これらは例えばDE 1,963,014号の開示に従って製造できる。

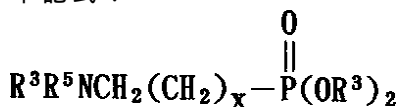
R¹がC₆-C₂₀-アルキルであり、R²がフェニルである式Iのホスフィネートは好ましくはDE特許196 041 95号に記載の通り製造されるフェニルモノアルキルホスホナイトへのオレフィンの触媒誘導付加により製造できる。

R¹がC₆-C₂₀-アルコキシであり、R²が基：



である式Iのエタン-1,2-ジホスホン酸テトラアルキルエステルは、ナトリウムメチレートまたは水素化ナトリウムのような塩基性触媒の存在下ジアルキルビニルホスホネートへの適切なホスホネートの付加により製造される。

下記式：



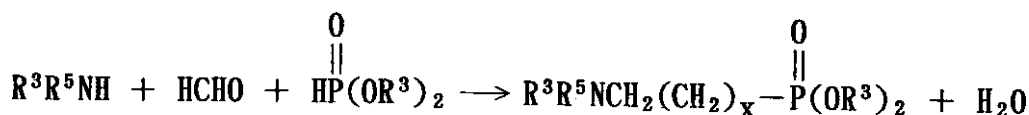
〔式中R³は上記の通り定義され、R⁵はR³または水素であり、xは0または1である〕のアルキル-またはジアルキルアミノアルキルホスホン酸ジアルキルエステルは2種の異なる方法で製造できる。xが0である化合物は下記の式：

10

20

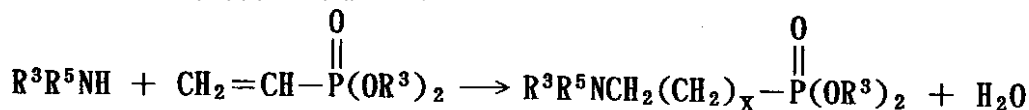
30

40



に従って製造される。

x が 1 である化合物は下記の式：



(R⁵は好ましくは水素)

10

に従って製造される。

アミンの添加はA.N. Pudovik等 (Doklady Akad. S.S.S.R.80365 (1951) ; (A 50, 4143 (1956)) の記載した方法に従ってナトリウムメチレートまたは水素化ナトリウムのような塩基性触媒の存在下に行う。

アゾキシストロピンは殺菌剤メチル (E) - 2 - { 2 - [6 - (2 - シアノフェノキシ)ピリミジン - 4 - イルオキシ]フェニル} - 3 - メトキシアクリレート的一般名であり、そして、フルキンコナゾールは殺菌剤 3 - (2,4 - ジクロロフェニル) - 6 - フルオロ - 2 - (1H - 1,2,4 - トリアゾール - 1 - イル) - 4 (3H) - キナゾリノン) の一般名である。

本発明者等はそれ自体活性が殆どまたは全くない式 I のホスホネートがフルキンコナゾールおよびアゾキシストロピンの殺菌活性をかなり増強することを発見した。

20

成分 a) の b) に対する重量比は一般に 10 : 1 ~ 1 : 10、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 5 である。

式 I の化合物は成分 a) の従来の製剤に添加できる。少量の溶媒および / または界面活性剤、特に非イオン系界面活性剤、および脂肪酸のような他の添加剤を添加することにより式 I の化合物の乳化性を向上させることが望ましい。

以下の実施例により本発明を説明する。実施例 1 ~ 6 はアゾキシストロピンまたはフルキンコナゾールとの混合物として使用できる新しいホスホネートおよびホスフィネートと考えられるものの製造を記載する。

実施例 1

30

還流コンデンサー (- 15) を取り付けた 100 に加熱した反応容器内に、ホルムアルデヒド (37% 溶液 12.17 g) 水溶液およびジ (2 - エチルヘキシル) アミン (36.22 g) およびジ (2 - エチルヘキシル) ホスホネート (45.96 g) の混合物を同時に添加した。混合物を攪拌しながら 1 時間加熱し、次に 20 に冷却した。水を減圧下留去し、ジ (2 - エチルヘキシル) { [ジ (2 - エチルヘキシル) アミノ] メチル } ホスホネートを無色液体として得た。 ($n^{20}_D = 1.4563$)

実施例 2

2 - エチルヘキシルビニルホスホネート、2 - エチルヘキシルアミン (66.50 g) および水素化ナトリウム (0.10 g) の混合物を 6 時間 130 で攪拌した。水素化ナトリウム (0.10 g) を更に添加し、9 時間攪拌した後、ジ (2 - エチルヘキシル) { [(2 - エチルヘキシル) アミノ] メチル } ホスホネートを無色液体として得た。 ($n^{20}_D = 1.4537$)

40

実施例 3

2 - エチルヘキシルビニルホスホネート (49.9 g)、ジ (2 - エチルヘキシル) ホスホネート (45.9 g) および THF (80ml) の混合物に、攪拌しながら 20 で、メタノール中のナトリウムメチレートの溶液を、混合物が pH 8 ~ 9 となるまで添加した。混合物を 12 時間攪拌し、水 (100ml) および酢酸エチル (200ml) を添加した。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を減圧下蒸発させ、テトラ (2 - エチルヘキシル) エタン - 1,2 - ジホスホネートを無色液体として得た。 $n^{20}_D = 1.4488$

実施例 4

2 - エチルヘキシルビニルホスホネート (49.90 g)、オクタデシルアミン (40.43 g) お

50

よび水素化ナトリウム (0.10 g) の混合物を 6 時間 140 で攪拌した。水 (100ml) および酢酸エチル (200ml) を添加した。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を減圧下蒸発させ、ジ (2 - エチルヘキシル) [2 - (オクタデシルアミノ) エチル] - ホスホネートを無色液体として得た。 $n_D^{40} = 1.4541$

実施例 5

テトラデク - 1 - エン (30.05 g) およびベンゾイルパーオキシド (0.3 g) の混合物を 160 で 2 - エチルヘキシルフェニルホスホネート (38.95 g) に攪拌しながら滴加した。得られた混合物を 6 時間攪拌し、2 - エチルヘキシルフェニルテトラデシルホスフィネートを無色液体として得た。 $n_D^{20} = 1.4813$

実施例 6

実施例 5 と同様の方法で、オクタデク - 1 - エンを原料として、2 - エチルヘキシルフェニルオクタデシルホスフィネートを無色液体として得た。 $n_D^{20} = 1.4729$

実施例 7

コムギに *Erysiphe graminis* (ウドンコ病) を接種した。接種 1 日後、活性成分 50 重量 % を含有する懸濁液原液を所望の濃度となるように水で希釈することにより得たフルキンコナゾールを、フルキンコナゾール 50 g / ha の比率で、単独で、または、0.1% v/v の濃度で添加した種々の不活性ホスホネートまたはホスフィネートエステルとの混合物として、適切な乳化剤とともに噴霧した。

噴霧 1 週後、コムギの病気の抑制について評価した。結果を以下に示す。

添加ホスホネート/ホスフィネート	%抑制
ジヘキシルオクチルホスホネート	97.2
ジオクチルオクチルホスホネート	100
ジ(2-エチルヘキシル)ヘキシルホスホネート	100
ジ(2-エチルヘキシル)オクチルホスホネート	100
ジ(2-エチルヘキシル)デシルホスホネート	100
ジ(2-エチルヘキシル)ドデシルホスホネート	100
ジ(2-エチルヘキシル)テトラデシルホスホネート	100
2-エチルヘキシルフェニルテトラデシルホスフィネート(実施例5)	100
テトラ(2-エチルヘキシル)エタン-1,2-ジホスホネート(実施例3)	100
2-エチルヘキシルフェニルオクタデシルホスフィネート(実施例6)	100
ジ(2-エチルヘキシル){ [ジ(2-エチルヘキシル)アミノ] メチル } ホスホネート(実施例1)	85.2
ジ(2-エチルヘキシル) [2-(オクタデシルアミノ)エチル] -ホスホ ネート (実施例4)	93.5
無添加	0

実施例 8

同様にして、ホスホネートの一部を用い、フルキンコナゾールをアゾキシストロピンと交換して実施例 7 の操作を反復した。結果を以下に示す。

活性成分	比率 (g/ha)	ホスホネート	比率 (% v/v)	抑制 (%)	
アゾキシストロビン	62.5	—	—	29	
アゾキシストロビン	125	—	—	30	
アゾキシストロビン	250	—	—	94	
アゾキシストロビン	62.5	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	98	10
アゾキシストロビン	125	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	100	
アゾキシストロビン	250	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	100	
アゾキシストロビン	62.5	実施例4の化合物	0.2	100	
アゾキシストロビン	125	実施例4の化合物	0.2	100	20
アゾキシストロビン 実施例 9	250	実施例4の化合物	0.2	100	

Puccinia reconditaに対しアゾキシストロビンを用いて実施例7の操作を反復した。
結果を以下に示す。

活性成分	比率 (g/ha)	ホスホネート	比率 (% v/v)	抑制 (%)	
アゾキシストロビン	1	—	—	8	
アゾキシストロビン	5	—	—	9	30
アゾキシストロビン	20	—	—	23	
アゾキシストロビン	1	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	29	
アゾキシストロビン	5	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	85	
アゾキシストロビン	20	ジ(2-エチルヘキシル) オクチルホスホネート	0.2	91	40
アゾキシストロビン	1	実施例4の化合物	0.2	79	
アゾキシストロビン	5	実施例4の化合物	0.2	90	
アゾキシストロビン	20	実施例4の化合物	0.2	93	

実施例 10

下記はフルキンコナゾールおよび本発明の好ましいホスホネートを配合した典型的な製剤 50

である。

a) SC製剤を以下の成分から製造した。

成分	g / L	
フルキンコナゾール	100	
ジ(2-エチルヘキシル)オクチルホスホネート	320	
乳化剤	190	
緩衝剤	10	10
賦形剤	30	
所定量までの植物油	327	

b) 以下の組成となるように懸濁エマルジョンを製造した。

成分	g / L	
フルキンコナゾール	54	
プロクロラズ	174	20
分散剤	25	
乳化剤	180	
緩衝剤	10	
結晶成長抑制剤	38	
ジ(2-エチルヘキシル)オクチルホスホネート	174	30
芳香族炭化水素溶媒	192	
プロピレングリコール	40	
消泡剤	2	
殺生物剤	2	
賦形剤	7.5	40
所定量までの水	176	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 0 1 N 57/22 H

A 0 1 P 3/00

(72)発明者 マツハ, マルティン

ドイツ連邦共和国デー 1 3 5 0 7ベルリン . ファイトシュトラッセ 3 アー

(72)発明者 ハーゲマイスター, ハイנטツ

ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 4 9デュツセルドルフ . コルムプスシュトラッセ 6 2

(72)発明者 レーグナート, デイター

ドイツ連邦共和国デー 6 5 8 1 7エプシュタイン . ボンメルンリング 1 0 . 1

(72)発明者 ブシユハウス, ヘルベルト

ドイツ連邦共和国デー 1 3 4 6 7ベルリン . フライヘルフオムシュタインシュトラッセ 2 4

(72)発明者 イエンデ, ハンス ペーター

ドイツ連邦共和国デー 2 6 1 8 8エーデヴェクト . アウグスト ヒンリヒス シュトラッセ 2 8
アー

(72)発明者 ストック, デイビッド

イギリス国エセツクス州シー・ビー 1 0 1 エツクス・エル . サフランウオールデン . チェスター
フオードパーク

(72)発明者 ブリツクス, ジェフリー・ガウアー

イギリス国エセツクス州シー・ビー 1 0 1 エツクス・エル . サフランウオールデン . チェスター
フオードパーク

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 8 7 9 2 7 (J P , A)

特表平 0 7 - 5 0 1 7 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A01N 57/20

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)