



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

(11) 공개번호 10-2014-0054364  
 (43) 공개일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07D 239/42* (2006.01) *C07D 339/08* (2006.01)  
*A01N 43/32* (2006.01) *A01N 43/54* (2006.01)  
*A01P 3/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7007954  
 (22) 출원일자(국제) 2012년08월30일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2014년03월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2012/054452  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/030777  
 국제공개일자 2013년03월07일  
 (30) 우선권주장  
 11179335.2 2011년08월30일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루드빅샤펜  
 (72) 발명자  
**조바, 크리스티안**  
 독일 67435 노이슈타트 인 데어 아헨 11  
**골드, 랜달 에반**  
 독일 67283 오브리그하임 비르켄베크 3  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **시프로디닐 및 디티아논의 공-결정**

**(57) 요약**

본 발명은 본 명세서에 정의된 바와 같은 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정, 이들 공-결정의 제조 방법, 및 또한 적어도 상기 공-결정을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 유해 진균을 방제하기 위한 상기 공-결정 또는 조성물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**키오도, 티지아나**

독일 68159 만하임 체4 12

**포겔, 랄프**

독일 67117 림부르거호프 포이어바흐스트라쎄9베

(30) 우선권주장

12159171.3 2012년03월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/528,776 2011년08월30일 미국(US)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 시프로디닐 및 디티아논을 포함하는 공-결정.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 20℃에서의 분말 X선 회절도에서, 하기  $2\theta$  값 [°]:

$7.47\pm 0.2^\circ$  ;  $9.86\pm 0.2^\circ$  ;  $12.34\pm 0.2^\circ$  ;  $12.88\pm 0.2^\circ$  ;  $13.92\pm 0.2^\circ$  ;  $14.88\pm 0.2^\circ$  ;  $15.34\pm 0.2^\circ$  ;  $16.20\pm 0.2^\circ$  ;  $17.85\pm 0.2^\circ$  ;  $18.97\pm 0.2^\circ$  ;  $19.69\pm 0.2^\circ$  ;  $20.04\pm 0.2^\circ$  ;  $24.44\pm 0.2^\circ$  ;  $26.11\pm 0.2^\circ$  ;  $27.97\pm 0.2^\circ$

중 3개 이상을 나타내는 공-결정.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 125 내지 145℃ 범위의 용점을 갖는 공-결정.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논으로 이루어진 공-결정.

**청구항 5**

i) 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 건조-혼합하여 예비혼합물을 형성하는 단계,

ii) 예비혼합물을 건조-분쇄하여 공-결정을 형성하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 제조 방법.

**청구항 6**

i) 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 극성 유기 용매 중에 용해시키는 단계,

ii) 용매를 증발시켜 공-결정을 형성하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 제조 방법.

**청구항 7**

i) 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 액체 담체와 혼합하여 예비혼합물을 형성하는 단계,

ii) 예비혼합물을 분쇄 또는 교반하거나 예비혼합물에 전단력을 적용하여 액체 담체 중에서 공-결정을 형성하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정 및 하나 이상의 보조제를 포함하는 작물 보호용 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 시프로디닐 및/또는 디티아논을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서, 하나 이상의 추가의 활성 물질을 포함하는 조성물.

**청구항 11**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액 농축물의 형태인 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 수성 또는 식물성 오일 또는 미네랄 오일 기재 현탁액 농축물의 형태인 조성물.

**청구항 13**

i) 시프로디닐을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 A를 형성하는 단계,

ii) 디티아논을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 B를 형성하고, 20℃ 내지 80℃의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 A 및 B를 함께 혼합하여 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 현탁액을 형성하거나, 또는

20℃ 내지 80℃의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 A를 디티아논과 혼합하여 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 현탁액을 형성하는 단계,

iii) 이에 따라 수득된 현탁액을 60% < 2 μm의 입자 크기 분포로 밀링하는 단계

를 포함하는, 제11항 또는 제12항에 정의된 바와 같은 수성 현탁액 농축물의 제조 방법.

**청구항 14**

i) 디티아논을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 B를 형성하는 단계,

ii) 20℃ 내지 80℃의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 B를 시프로디닐과 혼합하여 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정의 현탁액을 형성하는 단계,

iii) 이에 따라 수득된 현탁액을 60% < 2 μm의 입자 크기 분포로 밀링하는 단계

를 포함하는, 제11항 또는 제12항에 정의된 바와 같은 수성 현탁액 농축물의 제조 방법.

**청구항 15**

식물병원성 진균을 방제하기 위한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 공-결정 또는 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물의 용도.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 시프로디닐 및 디티아논의 신규 공-결정, 그의 제조 방법 및 작물 보호용 조성물의 제조를 위한 상기 신규 공-결정의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 살진균제는 통상적으로 하나 이상의 살진균 활성 유기 화합물 및 적합한 제제화 첨가제를 포함하는 액체 또는 고체 제제로 시판되고, 보다 바람직하게는 2종 이상의 활성 유기 화합물이 사용된다. 여러 이유 때문에, 농업상 활성 유기 화합물이, 예를 들어 고체 제제, 예컨대 분진, 분말 또는 과립, 및 액체 제제, 예컨대 현탁액 농축물, 즉, 액체 현탁액 매질 중에 현탁된 활성 유기 화합물의 고체 입자를 함유하는 액체 제제를 비롯한 고체 상태로 존재하는 제제 유형이 바람직하다.

[0003] 제제화 목적을 위해, 농업상 활성 유기 화합물은 충분히 높은 용점을 갖는 결정질 물질이어야 한다. 불행하게도, 이러한 유기 화합물 중 다수가 무정형 물질이고/거나 낮은 용점을 갖는다. 분쇄 장치가 활성 화합물의 점착성으로 인해 분쇄 동안 움직이지 못하게 될 것이기 때문에, 이러한 화합물은 통상적인 방식에서 현탁액 농축물(SC)로서 제제화하기에 어렵다. 무정형 고체 유기 화합물의 제제는 상-분리의 측면에서 종종 불안정하다. 예를 들어, 무정형 고체 활성물질의 현탁액 농축물은 입자 응집 또는 입자 성장의 결과로서 활성 유기 시프로디닐의 분리에 의해 불균질하게 되는 경향이 있다.

[0004] 유기 화합물의 공-결정은 2종 이상의 상이한 유기 화합물로 이루어진 다성분 결정 또는 결정질 물질이고, 이는 통상적으로 25℃에서 고체이거나 또는 적어도 비휘발성 오일 (25℃에서 1 mbar 미만의 증기압)이다. 공-결정에

서, 2종 이상의 상이한 유기 화합물은 함께 한정된 결정 구조를 갖는 결정질 물질을 형성하고, 즉, 2종 이상의 유기 화합물은 결정 구조 내에 한정된 상대적 공간 배열을 가지며, 이에 따라 상기 분자 구조를 형성한다.

- [0005] 디티아논은 GB-A 857 383에 기재되어 있는 살진균 활성 유기 화합물로서 공지되어 있다.
- [0006] 상기 문헌에서, 디티아논 결정질 변형체에 대해 180 내지 240°C 범위에 있는 여러 다양한 용점이 보고되었다. 열 분석 (시차 주사 열량측정법, DSC)은 임의의 디티아논 변형체에 대해 정확한 용점을 제공하는 것이 불가능하지는 않더라도 매우 어렵다는 것을 제시하였다. 용융 대신에, 디티아논 변형체가 추가의 변형체로 상 변환을 겪는 것이 밝혀졌다. 또한, 고온에서의 디티아논의 분해는 용점 결정을 복잡하게 한다. 그러나, 모든 디티아논 변형체가 180°C 초과 용점을 갖는 것이 명백하다.
- [0007] 시프로디닐은 EP 0 310 550 A1에 기재되어 있는 살진균 활성 유기 화합물로서 공지되어 있다.
- [0008] 시프로디닐과, 유기 산, 예컨대 벤조산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 피라진 카르복실산, 레블린산 등과의 공-결정은 WO 2008/117060으로부터 공지되어 있다. 시프로디닐과, 다양한 화학 부류로부터의 다양한 공-결정 형성 유기 소분자와의 공-결정은 WO 2010/038008로부터 공지되어 있다. 이들 화합물 중 어떠한 것도 살진균제로서 공지되어 있지 않으며, 이들 중 어떠한 것도 디티아논과 관련되지 않는다.
- [0009] 2종의 거울상이성질체적으로 관련된 시프로디닐의 다형체 형태가 존재하는 것으로 공지되어 있으며 (WO 2008/117060 참조), 이들 둘 다는 각각 형태 A에 대해 70 내지 72°C 및 형태 B에 대해 74 내지 76°C의, 특징적이지만 상이한 용융 범위를 나타낸다. 또한, 농약의 제제를 위한 실제 저장 조건 하에, 시프로디닐의 고체 상태가 2종의 다형체 형태 사이에서 재결정화에 의한 변환을 겪으면서 크고 바람직하지 않은 입자의 생성을 초래할 수 있고, 이는 예를 들어 생성물의 적용 중에 분무 노즐을 차단할 수 있는 것으로 공지되어 있다.
- [0010] WO 2004/004461에는 상승작용적인 시프로디닐 및 디티아논의 혼합물이 기재되어 있다. 모든 생물학적 실험은 아세톤 및 DMSO 중 상기 혼합물의 용액에서 수행되었다. 1%의 에멀게이터(emulgator)를 첨가한 후, 용액은 목적하는 농도로 물과 혼합되었다. 현탁액 농축물은 상기 문헌에 기재되어 있지 않다.

**발명의 내용**

- [0011] 따라서, 시프로디닐 및 디티아논의 혼합물을, 적용에서 편리하고 안정적이고/거나 제제화 및/또는 저장시 고체의 (재-)결정화를 겪지 않는 고체 및 액체 분산액 (즉, 현탁액 농축물, 유현탁액 및 수분산성 과립)의 제조를 가능하게 하는 형태로 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다.
- [0012] 상기 목적은 하기 기재되는 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정에 의해 달성되었다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 적어도 시프로디닐 및 디티아논을 포함하는 공-결정에 관한 것이다.
- [0014] 공-결정은 분말 X선 회절측정법 (PXRD), 단결정 X선 회절, IR 및 라만 분광분석법, 고체 상태 <sup>13</sup>C-NMR (<sup>13</sup>C-CP/MAS: 교차 편파 - 매직 각 스피닝) 및 열화학적 분석, 예컨대 열질량분석 및 시차 열 분석 (TG/DTA) 및 시차 주사 열량측정법 (DSC)을 비롯한, 결정질 물질의 분석에 사용되는 표준 분석 방식에 의해 결정질 시프로디닐 및 결정질 디티아논의 단순한 혼합물과 구별될 수 있다. 결정 변형체의 확인을 위한 가장 중요하고 가장 적용가능한 분석 도구는 XRPD이다. 시프로디닐 및 디티아논의 상대량은, 예를 들어 HPLC에 의해 또는 <sup>1</sup>H-NMR-분광분석법에 의해 결정될 수 있다.
- [0015] 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정은 20°C에서 분말 X선 회절도를 나타낸다 (Cu-K α-방사선, 1.54060 Å). 특히, 공-결정은 하기 표 1에서 2θ 값 또는 격자 간격 d로서 제공된 하기 반사 중 4개 이상, 바람직하게는 6개 이상, 특히 8개 이상, 보다 바람직하게는 이들 모두를 나타낸다.

[0016] <표 1> 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정의 PXRD (20°C, Cu-K α-방사선, 1.54060 Å).

2θ 값	d [Å]	2θ 값	d [Å]
7.47±0.2°	11.83	12.34±0.2°	7.17
9.86±0.2°	8.97	12.88±0.2°	6.87

[0017]

2θ 값	d [Å]
13.92±0.2°	6.36
14.88±0.2°	5.96
15.34±0.2°	5.78
16.20±0.2°	5.47
17.85±0.2°	4.97
18.97±0.2°	4.68

2θ 값	d [Å]
19.69±0.2°	4.43
20.04±0.2°	4.43
24.44±0.2°	3.64
26.11±0.2°	3.41
27.97±0.2°	3.19

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

따라서, 본 발명은 바람직하게는, 20℃에서의 분말 X선 회절도에서, 하기 2θ 값 [° ]:

7.47±0.2° ; 9.86±0.2° ; 12.34±0.2° ; 12.88±0.2° ; 13.92±0.2° ; 14.88±0.2° ; 15.34±0.2° ; 16.20±0.2° ; 17.85±0.2° ; 18.97±0.2° ; 19.69±0.2° ; 20.04±0.2° ; 24.44±0.2° ; 26.11±0.2° ; 27.97±0.2°

중 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상, 보다 더 바람직하게는 6개 이상, 특히 이들 모두를 나타내는 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정에 관한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

공-결정의 분말 회절 패턴은 도 1에서 확인될 수 있다.

DSC 측정 (5℃/분, N<sub>2</sub>-흐름)에서, 디티아논 및 시프로디닐의 공-결정은 125℃ 내지 145℃ 내의 흡열 용융 피크를 나타내고, 개시 온도로부터 용점이 138℃인 것으로 결정되었다 (도 2 참조).

TG/DTA 측정 (5℃/분, N<sub>2</sub>-흐름)에서, 어떠한 질량 손실도 용점 미만에서 관찰되지 않았다 (도 3 참조).

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

본 발명에 따른 공-결정에서, 시프로디닐 및 디티아논의 몰비는 적어도 0.5:1이고, 0.5:1 내지 2:1로 다양할 수 있고, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.5:1 또는 0.9:1 내지 1.1:1이다. 특히, 몰비는 약 1:1이지만, 일반적으로 20 몰%, 바람직하게는 10 몰%를 초과하지 않을 것이지만 편차가 가능하다.

본 발명에 따른 공-결정은 한정된 결정 구조를 갖고, 적절한 고용점을 가지며, 이는 이러한 복합체의 고체 또는 액체 제제로의 혼입을 용이하게 하고, 여기서 활성 물질은 고체 상태로 존재한다. 게다가, 특히 개별 고체 화합물로서 시프로디닐 및 디티아논의 혼합물을 함유하는 제제와 비교하여, 이러한 공-결정의 제제는 증가된 안정성을 나타낸다.

본 발명의 공-결정은 작물 보호용 조성물의 제조, 특히 수성 현탁액 농축물의 제조에 적합하다.

따라서, 본 발명은 또한 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정 및 하나 이상의 보조제를 포함하는 작물 보호용 조성물을 제공한다.

본 발명의 공-결정은 시프로디닐 및 디티아논을 함유하는 용액 또는 슬러리 또는 용융물로부터 디티아논 및 시프로디닐을 공-결정화함으로써 제조될 수 있다. 공-결정의 비는 중요하지 않은데, 이는 과량의 다른 성분은 그대로 남겨진 채 1:1 공-결정이 형성될 것이기 때문이다. 마찬가지로, 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 건조-혼합하여 예비혼합물을 형성한 후, 바람직하게는 승온에서, 예를 들어 30℃ 초과, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 특히 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 55℃ 이상, 예를 들어 >30℃ 내지 110℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃, 특히 50℃ 내지 90℃ 또는 55℃ 내지 90℃의 온도에서 예비혼합물을 건조-분쇄함으로써 본 발명의 공-결정을 제조하는 것이 가능하다. 시프로디닐은 분쇄 온도에서 고체일 수 있다. 그러나, 이것은 필수적이지는 않으며, 온도가 시프로디닐의 용점에 근접하거나 초과인 경우에 유리할 수 있다.

마찬가지로, 유기 용매를 사용하여 또는 수성 또는 식물성 또는 미네랄 오일-기재 매질에서, 건조 화합물로서의 디티아논 및 시프로디닐의 혼합물을 혼합하거나 분쇄함으로써 공-결정을 제조하는 것이 가능하다. 한 실시양태에 따르면, 유기 용매는 케톤, 에컨대 아세톤, 2-부탄논, 시클로펜타논 및 시클로헥사논으로부터 선택된다. 추가 실시양태에 따르면, 유기 용매는 알콜, 에컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 또는 1,2-프로필렌글리콜이다. 추가 실시양태에 따르면, 유기 용매는 에스테르, 에컨대 에틸 아세테이트이다. 추가 실시양태에 따르면, 유기 용매는 에테르, 에컨대 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸 tert.-부틸 에테르 (MTBE), 디옥산, 아니솔 및 테트라히드로푸란 (THF)이다. 일반적으로, 이러한 유기 용매는 물과 혼합하여 사용될 수 있

다. 마찬가지로, 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 극성 유기 용매 중에 용해시킨 후, 용매를 증발시켜 공-결정을 형성함으로써 공-결정을 제조하는 것이 가능하다.

- [0029] 마찬가지로, 약 등몰량의 시프로디닐 및 디티아논을 액체 담체와 혼합하여 예비혼합물을 형성한 후, 예비혼합물을 분쇄 또는 교반하거나 예비혼합물에 진단력을 적용하여 액체 담체 중에서 공-결정을 형성함으로써 공-결정을 제조하는 것이 가능하다. 예비혼합물을 분쇄 및 교반하고/거나, 예비혼합물에 진단력을 적용하는 것이 또한 가능하다. 액체 담체는 유기 용매, 물, 물과 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 액체 담체는 보조제, 예컨대 본원에 정의된 바와 같은 분산제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0030] 바람직한 실시양태에서, 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정은 유기 용매 중 또는 물과 유기 용매의 혼합물 중 시프로디닐 및 디티아논의 슬러리로부터 수득된다. 따라서, 이 방법은 유기 용매 중에 또는 물과 유기 용매의 혼합물 중에 시프로디닐 및 디티아논을 현탁시키는 것을 포함한다 (슬러리 공정).
- [0031] 슬러리 공정에 바람직한 유기 용매는 적어도 부분적으로 수혼화성인 용매, 즉, 실온에서 10% v/v 이상, 보다 바람직하게는 20% v/v 이상의 수혼화성을 갖는 용매, 그의 혼합물, 및 상기 수혼화성 용매와 실온에서 10% v/v 미만의 수혼화성을 갖는 유기 용매와의 혼합물이다. 바람직하게는, 유기 용매는 유기 용매 총량을 기준으로 하여, 하나 이상의 수혼화성 용매를 80% v/v 이상 포함한다.
- [0032] 실온에서 10% 이상의 수혼화성을 갖는 적합한 용매는 다음을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0033] 1. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올;
- [0034] 2. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-카르복실산의 아마이드, N-메틸아מיד 및 N,N-디메틸아מיד, 예컨대 포름아מיד, 디메틸포름아מיד (DMF), 아세트아מיד 및 N,N-디메틸아세트아מיד;
- [0035] 3. 총 7개의 탄소 원자를 갖는 5 또는 6-원 락탐, 예컨대 피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-이소프로필피롤리돈, N-히드록시에틸피롤리돈;
- [0036] 4. 디메틸술폰옥시드 및 술포란;
- [0037] 5. 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 케톤, 예컨대 아세톤, 2-부타논, 시클로펜타논 및 시클로헥사논;
- [0038] 6. 아세토니트릴;
- [0039] 7. 5- 또는 6-원 락톤, 예컨대 γ-부티로락톤;
- [0040] 8. 폴리에틸렌 및 폴리에테롤, 예컨대 글리콜, 글리세린, 디메톡시에탄, 에틸렌디글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등;
- [0041] 9. 프로필렌 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트를 비롯한, 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 카르보네이트; 및
- [0042] 10. 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디옥산 및 트리옥산, 디메틸 (폴리)C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-알킬렌글리콜 에테르, 예컨대 디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 저분자량 폴리에틸렌글리콜 및 저분자량 폴리프로필렌글리콜 (MW ≤ 400).
- [0043] 군 1, 6, 8 및 9 중의 유기 용매, 및 물과의 그의 혼합물이 보다 바람직하다. 물과의 혼합물에서, 유기 용매 및 물의 상대량은 10:1 내지 1:10, 특히 2:1 내지 1:5로 다양할 수 있다.
- [0044] 슬러리 공정은 유기 용매 또는 용매/물 혼합물 중에 디티아논 및 시프로디닐을 현탁시킴으로써 간단하게 수행될 수 있다. 디티아논, 시프로디닐 및 용매 또는 용매/물 혼합물의 상대량은 주어진 온도에서 현탁액을 수득하도록 선택될 것이다. 디티아논 및 시프로디닐의 완전한 용해는 회피되어야 한다. 특히, 디티아논 및 시프로디닐은 용매 또는 용매/물 혼합물의 리터당 50 내지 800 g, 보다 바람직하게는 100 내지 600 g의 양으로 현탁된다.
- [0045] 디티아논 및 시프로디닐의 상대 몰량은 1:2 내지 2:1, 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1로 다양할 수 있다. 성분 중 한 성분이 공-결정의 화학량론 측면에서 과량인 경우에, 약간의 과량이 모액에 용해된 채 존재하더라도, 공-결정 및 과량인 화합물의 혼합물이 수득될 수 있다. 제제화 목적을 위해, 과량의 시프로디닐 또는 디티아논의 존재가 허용될 수 있다. 특히, 과량의 디티아논의 존재는 안정성 문제점을 초래하지 않는다. 순수한 공-결정을 제조하기 위해, 디티아논 및 시프로디닐은 형성되는 복합체의 화학량론에 근접한 상대 몰량으로 사용될 것이고, 이는 통상적으로 화학량론적 요구량을 기준으로 하여 50 몰% 초과를 벗어나지 않을 것이다.

- [0046] 슬러리 공정은 통상적으로 10℃ 이상, 바람직하게는 20℃ 이상, 특히 30℃ 이상, 예를 들어 20 내지 90℃, 바람직하게는 30 내지 85℃, 특히 40 내지 70℃의 온도에서 수행된다.
- [0047] 바람직하게는, 슬러리 공정은 상용화제 또는 가용화제 형태의 촉매의 존재 하에 수행된다. 본 발명의 관점에서 상용화제 또는 가용화제는 상을 통해 디티아논 및/또는 시프로디닐을 전달하도록 보조하는 (공-결정 형성에 필수적으로 보여지는 공정) 물질이다. 이러한 가용화제 또는 상용화제의 예는 알콜과 같은 용매 및 알콜 에톡실레이트와 같은 계면활성제이다.
- [0048] 슬러리 공정에 의한 공-결정 형성에 요구되는 시간은 온도, 용매의 유형 및 배치 크기와 같은 여러 파라미터에 따라 달라진다. 임의의 경우에, 완전한 전환은 1주일 이후에 달성되지만, 완전한 전환은 통상적으로 24시간 이하를 필요로 할 것이다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 공-결정은 공-결정이 형성될 때까지 10℃ 이상, 보다 바람직하게는 30℃ 이상의 온도에서 현탁된 시프로디닐 및 디티아논의 입자를 함유하는 액체에 전단력을 적용함으로써 제조된다 (전단 공정).
- [0050] 액체에서, 디티아논 및 시프로디닐은 액체 매질에 현탁되어 있는 입자로서 존재한다. 승온에서 액체에 전단력을 적용할 때, 공-결정의 형성이 발생한다.
- [0051] 액체 매질의 주요 구성성분은 물 또는 유기 용매이고, 여기서 디티아논 및 시프로디닐은 실질적으로 불용성이고, 즉, 25℃에서의 용해도는 5 g/l 미만, 특히 1 g/l 미만이다. 적합한 유기 용매는 지방족 탄화수소, 미네랄 스피릿, 식물성 오일 및 식물성 오일 에스테르를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 액체 매질은 주요 구성성분으로서 물, 또는 물과 20% v/v 이하의 수산화성 용매, 특히 상기 정의된 바와 같은 군 1. 또는 9.의 용매와의 혼합물을 함유한다. 이와는 별도로, 액체 매질은 또한 액체 현탁액 농축물에 통상적으로 존재하는 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0052] 액체 매질은 액체 매질, 시프로디닐 및 디티아논의 총 중량을 기준으로 하여 5 내지 70 중량%, 특히 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 50 중량%의 양으로 디티아논 및 시프로디닐을 함유할 수 있다.
- [0053] 액체 매질은 1:2 내지 2:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 1.5:1로 다양한 디티아논 및 시프로디닐의 상대 몰량으로 디티아논 및 시프로디닐을 함유할 수 있다. 성분들 중 한 성분이 공-결정의 화학량론 측면에서 과량인 경우에, 공-결정 및 과량인 화합물의 혼합물이 수득될 것이다. 제제화 목적을 위해, 과량의 시프로디닐 또는 디티아논의 존재가 허용될 수 있다. 특히, 과량의 디티아논의 존재는 안정성 문제점을 초래하지 않는다. 마찬가지로, 과량의 시프로디닐 존재는 통상적으로 안정성 문제점을 초래하지 않는다. 그러나, 제제화에서 비제어된 복합체의 형성을 피하기 위해, 제제는 비복합된 디티아논 및 비복합된 시프로디닐 둘 다를 공-결정의 형성에 존재하는 시프로디닐 및 티오파네이트의 양을 기준으로 하여 각각 20 중량% 초과, 또는 특히 각각 10 중량% 초과, 또는 특히 각각 10 중량% 이하의 양으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 특히 본 발명의 공-결정을 함유하는 제제에 관한 것이고, 단, 디티아논 및 시프로디닐이 둘 다 비복합된 형태로 제제에 존재하는 경우에, 시프로디닐의 양은 제제에서의 복합체의 양을 기준으로 하여 20 중량%, 특히 10 중량%를 초과하지 않고, 동시에, 디티아논의 양은 제제에서의 복합체의 양을 기준으로 하여 20 중량%, 특히 10 중량%를 초과하지 않는다.
- [0054] 액체 매질은 액체 현탁액 농축물에 통상적으로 존재하는 보조제를 포함할 수 있다. 적합한 보조제는 하기 기재되어 있고, 작물 보호 조성물에 통상적으로 사용되는 계면활성제, 특히 음이온성 또는 비-이온성 유화제, 습윤제 및 분산제, 또한 소포제, 동결방지제, pH 조절제, 안정화제, 케이킹방지제, 염료 및 살생물제 (보존제)를 포함한다. 바람직하게는, 액체 매질은 점도 변형 첨가제 (증점제)를 함유하지 않는다. 계면활성제의 양은 일반적으로 액체 매질, 시프로디닐, 디티아논 및 보조제의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량%일 것이다. 동결방지제의 양은 액체 매질, 시프로디닐 및 디티아논의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하, 예를 들어 0.5 내지 20 중량%, 특히 1 내지 10 중량%일 수 있다. 동결방지제 및 계면활성제와는 별도로, 추가의 첨가제는 액체 매질, 시프로디닐, 디티아논 및 보조제의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0055] 공-결정의 형성에 요구되는 온도는 일반적으로 30℃ 이상, 바람직하게는 35℃ 이상, 특히 40℃ 이상, 보다 바람직하게는 50℃ 이상, 특히 55℃ 이상, 예를 들어 30 내지 100℃, 바람직하게는 35 내지 100℃, 특히 40 내지 100℃, 보다 바람직하게는 50 내지 90℃, 특히 55 내지 80℃이다.
- [0056] 공-결정의 형성을 위해 요구되는 시간은 전단 공정의 유형 및 온도에 대해 그 자체가 공지된 방식에 따라 달라

지고, 표준 실험에서 당업자에 의해 결정될 수 있다. 보다 긴 시간 주기가 또한 고려될 수 있지만, 예를 들어 30분 내지 48시간 범위의 전단 시간이 적합한 것으로 밝혀졌다. 1 내지 24시간의 전단 시간이 바람직하다.

- [0057] 전단력은 디티아논 및 시프로디닐의 입자가 친밀하게 접촉하는데 충분한 전단을 제공할 수 있는 적합한 기술에 의해 적용될 수 있다. 적합한 기술은, 특히 습식 분쇄 또는 습식 밀링 (예를 들어, 비드 밀링 포함)에 의한 또는 콜로이드 밀의 사용에 의한 분쇄, 과쇄 또는 밀링을 포함한다. 적합한 전단 장치는 특히 볼 밀 또는 비드 밀, 교반기 볼 밀, 순환 밀 (핀 분쇄 시스템을 갖춘 교반기 볼 밀), 디스크 밀, 환상 챔버 밀, 더블 콘 밀, 트리플 롤 밀, 배치 밀, 콜로이드 밀, 및 미디어 밀, 예컨대 샌드 밀을 포함한다. 분쇄 공정 동안 도입된 열 에너지를 소멸시키기 위해, 바람직하게는 분쇄 챔버에 냉각 시스템이 장착된다. 드라이스베르케, 인크.(DRAISWERKE, INC.) (미국 07430 뉴저지주 마와 휘트니 로드 40)로부터의 볼 밀 드라이스 슈퍼플로우(Drais Superflow) DCP SF 12, 드라이스베르케, 인크.로부터의 드라이스 펄 밀(Drais Perl Mill) PMC, 네취-파인말테크닉 게엠베하(Netzsch-Feinmahltechnik GmbH)로부터의 순환 밀 시스템 ZETA, 네취-파인말테크닉 게엠베하 (독일 켈브)로부터의 디스크 밀, 아이거 머시너리, 인크.(Eiger Machinery, Inc.) (미국 60030 일리노이주 그레이스레이크 이스트 벨비디어 로드 888)로부터의 비드 밀 아이거 미니(Eiger Mini) 50 및 베아 바호펜 아게(WA Bachofen AG) (스위스)로부터의 비드 밀 다이노 밀(DYNO-Mill) KDL이 특히 적합하다. 그러나, 다른 균질화기, 예를 들어 고전단 교반기, 울트라-투락스(Ultra-Turrax) 장치, 고정식 혼합기, 예를 들어 혼합 노즐을 갖는 시스템 및 콜로이드 밀과 같은 기타 균질화기가 또한 적합할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 전단은 비드 밀링에 의해 적용된다. 특히, 0.05 내지 5 mm, 보다 특히 0.2 내지 2.5 mm, 가장 특히 0.5 내지 1.5 mm 범위의 비드 크기가 적합한 것으로 밝혀졌다. 일반적으로, 40 내지 99%, 특히 70 내지 97%, 보다 특히 65 내지 95% 범위의 비드 로딩이 사용될 수 있다.
- [0059] 충분한 전단력을 적용한 후, 임의로 과량의 디티아논 또는 시프로디닐과 혼합된 공-결정의 현탁액이 수득되며, 여기서 현탁된 입자의 90 중량%는 동적 광 산란에 의해 결정시, 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 특히 10 μm 이하, 특별히 5 μm 이하의 입자 크기를 갖는다.
- [0060] 보조제와 함께 제제화 후, 또는 특히 제제화 전에 공-결정의 수득된 액체 현탁액은 통상적인 건조 방법, 특히 분무-건조 또는 동결-건조에 의해 분말 조성물로 전환될 수 있다. 건조 전 또는 건조 동안, 건조 또는 분무 보조제가 첨가될 수 있다. 수성 분산액을 건조시키는데 적합한 건조 또는 분무 보조제는 공지되어 있다. 이는 보호 콜로이드, 예컨대 폴리비닐 알콜, 특히 > 70%의 가수분해도를 갖는 폴리비닐 알콜, 카르복실화 폴리비닐 알콜, 페놀술폰산/포름알데히드 축합물, 페놀술폰산/우레아/포름알데히드 축합물, 나프탈렌술폰산/포름알데히드 축합물, 나프탈렌술폰산/포름알데히드/우레아 축합물, 폴리비닐피롤리돈, 말레산 (또는 말레산 무수물) 및 비닐 방향족의 공중합체, 예컨대 스티렌 및 그의 에톡실화 유도체, 말레산 또는 말레산 무수물과 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-올레핀과의 공중합체, 예컨대 디이소부텐, 및 그의 에톡실화 유도체, 양이온성 중합체, 예를 들어 N-알킬-N-비닐이미다졸리늄 화합물의 단독중합체 및 N-비닐 락탐과의 공중합체 등, 및 또한 무기 블로킹방지제 (때때로 또한 케이킹방지제로 언급됨), 예컨대 규산, 특히 발열 실리카, 알루미늄, 탄산칼슘 등을 포함한다. 건조 보조제는 통상적으로 본 발명의 액체 살충 조성물 중 활성 화합물 입자의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량%의 양으로 사용된다.
- [0061] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 본원에 정의된 바와 같은 공-결정은 작물 보호 조성물을 제조하기에, 특히 수성 현탁액 농축물을 제조하기에 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 본원에 정의된 바와 같은 공-결정, 적절한 경우에 액체 상, 및 또한 적절한 경우에, 통상적인, 일반적으로 보조제, 예를 들어 고체 담체를 포함하는 작물 보호용 조성물을 제공한다.
- [0062] 따라서, 본 발명은 또한 보조제, 및 적어도 본 발명에 따른 디티아논 및 시프로디닐을 포함하는 적어도 공-결정을 포함하는 농약 조성물에 관한 것이다.
- [0063] 또 다른 실시양태에 따르면, 이러한 농약 조성물은 공-결정 및 보조제 이외에 디티아논 및/또는 시프로디닐 (예를 들어, 디티아논 또는 시프로디닐이 등몰량 초과로 존재하는 경우에, 추가량의 시프로디닐 및/또는 디티아논을 의미함)을 포함한다.
- [0064] 추가 실시양태에 따르면, 이러한 농약 조성물은 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 추가의 활성 물질을 추가로 포함한다. 바람직하게는, 추가의 활성 물질은 하기 정의된 바와 같은 부류 A) 내지 O)로부터 선택된다.
- [0065] 농약 조성물은 살진균 유효량의 본 발명에 따른 공-결정을 포함한다. 용어 "유효량"은, 재배된 식물 상에서 또는 재료의 보호에서 유해 진균을 방제하는데 충분하고, 처리된 식물에 실질적인 손상을 초래하지 않는 조성물

또는 공-결정의 양을 나타낸다. 이러한 양은 광범위한 범위에서 다양할 수 있고, 다양한 인자, 예컨대 방제할 진균 중, 처리되는 재배 식물 또는 재료, 기후 조건 및 사용되는 특정한 공-결정에 따라 달라진다.

- [0066] 공-결정은 통상적인 유형의 농약 조성물, 에멀전, 현탁액, 분진, 분말, 페이스트, 과립, 프레스링, 캡슐 및 그의 혼합물로 전환될 수 있다. 조성물 유형에 대한 예는 현탁액 (예를 들어, SC, OD, FS)이고, 캡슐 (예를 들어, CS, ZC), 페이스트, 파스틸, 습윤성 분말 또는 분진 (예를 들어, WP, SP, WS, DP, DS), 프레스링 (예를 들어, BR, TB, DT), 과립 (예를 들어, WG, SG, GR, FG, GG, MG), 살곤충 물품 (예를 들어, LN), 뿐만 아니라 종자와 같은 식물 번식 재료의 처리를 위한 겔 제제 (예를 들어, GF)이다. 이들 및 추가의 조성물 유형은 문헌 "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technical Monograph No. 2, 6<sup>th</sup> Ed. May 2008, CropLife International]에 정의되어 있다.
- [0067] 조성물은 문헌 [Mollet and Grubemann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; 또는 Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agrow Reports DS243, T&F Informa, London, 2005]에 기재된 바와 같이 공지된 방식으로 제조된다.
- [0068] 적합한 보조제는 용매, 액체 담체, 고체 담체 또는 충전제, 계면활성제, 분산제, 유화제, 습윤제, 아주반트, 가용화제, 침투 증진제, 보호 콜로이드, 접착제, 증점제, 함습제, 퇴치제, 유인제, 먹이 자극제, 상용화제, 살박 테리아제, 동결방지제, 소포제, 착색제, 점착제 및 결합제이다.
- [0069] 적합한 용매 및 액체 담체는 물 및 유기 용매, 예컨대 중간 내지 높은 비점의 미네랄 오일 분획, 예를 들어 케로센, 디젤 오일; 식물성 또는 동물성 기원의 오일; 지방족, 시클릭 및 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 파라핀, 테트라히드로나프탈렌, 알킬화 나프탈렌; 알콜, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 벤질알콜, 시클로헥산올; 글리콜; DMSO; 케톤, 예를 들어 시클로헥사논; 에스테르, 예를 들어 락테이트, 카르보네이트, 지방산 에스테르, 감마-부티로락톤; 지방산; 포스포네이트; 아민; 아마이드, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 지방산 디메틸아미드; 및 그의 혼합물이다.
- [0070] 적합한 고체 담체 또는 충전제는 미네랄 토류, 예를 들어 실리카이트, 실리카 겔, 활석, 카올린, 석회석, 석회, 백악, 점토, 돌로마이트, 규조토, 벤토나이트, 황산칼슘, 황산마그네슘, 산화마그네슘; 폴리사카라이드, 예를 들어 셀룰로스, 전분; 비료, 예를 들어 황산암모늄, 인산암모늄, 질산암모늄, 우레아; 식물 기원의 생성물, 예를 들어 곡분, 목피분, 목분, 견과피분 및 그의 혼합물이다.
- [0071] 적합한 계면활성제는 표면-활성 화합물, 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽성 계면활성제, 블록 중합체, 다가전해질 및 그의 혼합물이다. 이러한 계면활성제는 유화제, 분산제, 가용화제, 습윤제, 침투 증진제, 보호 콜로이드 또는 아주반트로서 사용될 수 있다. 계면활성제의 예는 문헌 [McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. 또는 North American Ed.)]에 수록되어 있다.
- [0072] 적합한 음이온성 계면활성제는 술포네이트, 술페이트, 포스페이트, 카르복실레이트 및 그의 혼합물의 알칼리, 알칼리성 토류 또는 암모늄 염이다. 술포네이트의 예는 알킬아릴술포네이트, 디페닐술포네이트, 알파-올레핀 술포네이트, 리그닌 술포네이트, 지방산 및 오일의 술포네이트, 에톡실화 알킬페놀의 술포네이트, 알콕실화 아릴페놀의 술포네이트, 축합된 나프탈렌의 술포네이트, 도데실- 및 트리데실벤젠의 술포네이트, 나프탈렌 및 알킬나프탈렌의 술포네이트, 술포숙시네이트 또는 술포숙시나메이트이다. 술페이트의 예는 지방산 및 오일의 술페이트, 에톡실화 알킬페놀의 술페이트, 알콜의 술페이트, 에톡실화 알콜의 술페이트, 또는 지방산 에스테르의 술페이트이다. 포스페이트의 예는 포스페이트 에스테르이다. 카르복실레이트의 예는 알킬 카르복실레이트 및 카르복실화된 알콜 또는 알킬페놀 에톡실레이트이다.
- [0073] 적합한 비이온성 계면활성제는 알콕실레이트, N-치환된 지방산 아마이드, 아민 옥시드, 에스테르, 당-기재 계면활성제, 중합체성 계면활성제 및 그의 혼합물이다. 알콕실레이트의 예는 1 내지 50 당량으로 알콕실화된 화합물, 예컨대 알콜, 알킬페놀, 아민, 아마이드, 아릴페놀, 지방산 또는 지방산 에스테르이다. 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드는 알콕실화에 사용될 수 있고, 바람직하게는 에틸렌 옥시드이다. N-치환된 지방산 아마이드의 예는 지방산 글루카미드 또는 지방산 알칸올아미드이다. 에스테르의 예는 지방산 에스테르, 글리세롤 에스테르 또는 모노글리세리드이다. 당-기재 계면활성제의 예는 소르비탄, 에톡실화 소르비탄, 수크로스 및 글루코스 에스테르 또는 알킬폴리글루코시드이다. 중합 계면활성제의 예는 비닐피롤리돈, 비닐알콜 또는 비닐아세테이트의 단독중합체 또는 공중합체이다.
- [0074] 적합한 양이온성 계면활성제는 4급 계면활성제, 예를 들어 1 또는 2개의 소수성 기를 갖는 4급 암모늄 화합물,

또는 장쇄 1급 아민의 염이다. 적합한 양쪽성 계면활성제는 알킬베타인 및 이미다졸린이다. 적합한 블록 중합체는 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드의 블록을 포함하는 A-B 또는 A-B-A 유형, 또는 알칸올, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드를 포함하는 A-B-C 유형의 블록 중합체이다. 적합한 다가전해질은 다산 또는 다염기이다. 다산의 예는 폴리아크릴산 또는 폴리산 빗살형 중합체의 알칼리 염이다. 다염기의 예는 폴리비닐아민 또는 폴리에틸렌아민이다.

- [0075] 적합한 아주반트는 그 자체의 살충 활성이 무시할 수 있거나 또는 심지어 전혀 없고, 표적에 대한 화합물 I의 생물학적 성능을 개선하는 화합물이다. 그 예는 계면활성제, 미네랄 또는 식물성 오일, 및 다른 보조제이다. 추가의 예는 문헌 [Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5]에 수록되어 있다.
- [0076] 적합한 증점제는 폴리사카라이드 (예를 들어, 크산탄 검, 카르복시메틸셀룰로스), 무기질 점토 (유기적으로 개질되거나 개질되지 않음), 폴리카르복실레이트 및 실리케이트이다.
- [0077] 적합한 살박테리아제는 브로노폴 및 이소티아졸리논 유도체, 예컨대 알킬이소티아졸리논 및 벤즈이소티아졸리논이다.
- [0078] 적합한 동결방지제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 우레아 및 글리세린이다.
- [0079] 적합한 소포제는 실리콘, 장쇄 알콜 및 지방산의 염이다.
- [0080] 적합한 착색제 (예를 들어, 적색, 청색 또는 녹색)는 낮은 수용해도의 안료 및 수용성 염료이다. 그 예는 무기 착색제 (예를 들어, 산화철, 산화티탄, 철 핵사시아노페레이트) 및 유기 착색제 (예를 들어, 알리자린-, 아조- 및 프탈로시아닌 착색제)이다.
- [0081] 적합한 점착제 또는 결합제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴레이트, 생물학적 또는 합성 왁스, 및 셀룰로스 에테르이다.
- [0082] 특히, 본 발명은 현탁액 농축물, 특히 수성 현탁액 농축물 (SC) 형태의 작물 보호용 조성물에 관한 것이다. 이러한 현탁액 농축물은 미분된 미립자 형태의 공-결정을 포함하며, 여기서 공-결정의 입자는 액체 매질, 바람직하게는 수성 매질에서 현탁된다. 활성 화합물 입자의 크기, 즉, 활성 화합물 입자의 90 중량% 초과되지 않는 크기는 전형적으로, 동적 광 산란에 의해 결정시, 30  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 20  $\mu\text{m}$  이하, 특히 10  $\mu\text{m}$  이하, 특별히 5  $\mu\text{m}$  이하이다. 유리하게는, 본 발명에 따른 SC 중 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상의 입자는 2  $\mu\text{m}$  미만의 직경을 갖는다.
- [0083] 현탁액 농축물, 특히 수성 현탁액 농축물은 공-결정을 적합한 액체 담체 중에 현탁시킴으로써 제조될 수 있고, 이는 하기 기재되는 바와 같은 통상적인 제제화 첨가제를 함유할 수 있다. 그러나, 본원에 기재된 바와 같은 전단 공정에 의해, 즉, 공-결정이 형성될 때까지 30°C 이상의 온도에서 현탁된 시프로디닐 및 디티아논의 입자 및 임의로 추가의 첨가제를 함유하는 액체에 전단력을 적용함으로써 현탁액 농축물을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0084] 마찬가지로, 시프로디닐을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 A를 형성한 후, 20°C 내지 80°C의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 A를 디티아논과 혼합하여, 또는 디티아논을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 B를 형성하고 20°C 내지 80°C의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 A 및 B를 함께 혼합하여 공-결정의 현탁액을 형성함으로써 수성 현탁액 농축물을 제조하는 것이 가능하다. 최종적으로, 이에 따라 수득된 현탁액은 약 60% < 2  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기 분포로 밀링될 수 있다.
- [0085] 마찬가지로, 디티아논을 하나 이상의 분산제 및 임의로 다른 보조제를 함유하는 물에 첨가하여 예비혼합물 B를 형성한 후, 20°C 내지 80°C의 온도에서 교반 하에 예비혼합물 B를 시프로디닐과 혼합하여 공-결정의 현탁액을 형성하고, 최종적으로 이에 따라 수득된 현탁액을 약 60% < 2  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기 분포로 밀링함으로써 수성 현탁액 농축물을 제조하는 것이 가능하다.
- [0086] 바람직하게는, 이러한 공정 중 교반 단계는 40 내지 60°C의 온도에서 수행된다.
- [0087] 바람직하게는, 이러한 공정 중 밀링 단계는 20 내지 30°C의 온도에서 수행된다.
- [0088] 공-결정 이외에, 현탁액 농축물은 전형적으로 계면활성제, 및 또한, 적절한 경우에, 소포제, 증점제, 동결방지제, 안정화제 (살생물제), pH 조절제 및 케이킹방지제를 포함한다.

- [0089] 이러한 SC에서, 활성 화합물의 양, 즉, 본 발명에 따른 공-결정, 및 적절한 경우에, 추가의 활성 화합물의 총량은 통상적으로 현탁액 농축물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 70 중량%, 특히 15 내지 50 중량% 범위이다.
- [0090] 조성물 유형 및 그의 제법에 대한 예는 하기와 같다:
- [0091] i) 현탁액 (SC, OD, FS)
- [0092] 교반 볼 밀에서, 20-60 중량%의 공-결정을 2-10 중량% 분산제 및 습윤제 (예를 들어, 소듐 리그노술포네이트 및 알콜 에톡실레이트), 0.1-2 중량% 증점제 (예를 들어, 크산탄 검) 및 100 중량%까지의 물의 첨가와 함께 분쇄하여 미세한 활성 물질 현탁액을 제공한다. 물을 사용한 희석은 활성 물질의 안정적인 현탁액을 제공한다. FS 유형 조성물에 대하여는, 40 중량% 이하의 결합제 (예를 들어, 폴리비닐알콜)를 첨가한다.
- [0093] ii) 수분산성 과립 및 수용성 과립 (WG, SG)
- [0094] 50-80 중량%의 공-결정을 100 중량%까지의 분산제 및 습윤제 (예를 들어, 소듐 리그노술포네이트 및 알콜 에톡실레이트)의 첨가와 함께 미세하게 분쇄하고, 기술적 적용 (예를 들어, 압출, 분무탑, 유동층)에 의해 수분산성 또는 수용성 과립으로서 제조한다. 물을 사용한 희석은 활성 물질의 안정적인 분산액 또는 용액을 제공한다.
- [0095] iii) 수분산성 분말 및 수용성 분말 (WP, SP, WS)
- [0096] 50-80 중량%의 공-결정을 1-5 중량% 분산제 (예를 들어, 소듐 리그노술포네이트), 1-3 중량% 습윤제 (예를 들어, 알콜 에톡실레이트) 및 100 중량%까지의 고체 담체 (예를 들어, 실리카 겔)의 첨가로 로터-스테이터 밀에서 분쇄한다. 물을 사용한 희석은 활성 물질의 안정적인 분산액 또는 용액을 제공한다.
- [0097] iv) 겔 (GW, GF)
- [0098] 교반 볼 밀에서, 5-25 중량%의 공-결정을 3-10 중량% 분산제 (예를 들어, 소듐 리그노술포네이트), 1-5 중량% 증점제 (예를 들어, 카르복시메틸셀룰로스) 및 100 중량%까지의 물의 첨가와 함께 분쇄하여 활성 물질의 미세한 현탁액을 제공한다. 물을 사용한 희석은 활성 물질의 안정적인 현탁액을 제공한다.
- [0099] v)
- [0100] vi) 살분성 분말 (DP, DS)
- [0101] 1-10 중량%의 공-결정을 미세하게 분쇄하고, 100 중량%까지의 고체 담체 (예를 들어, 미분된 카올린)와 친밀하게 혼합한다.
- [0102] vii) 과립 (GR, FG)
- [0103] 0.5-30 중량%의 공-결정을 미세하게 분쇄하고, 100 중량%까지의 고체 담체 (예를 들어, 실리카이트)와 회합시킨다. 과립화를 압출, 분무-건조 또는 유동층에 의해 달성한다.
- [0104] 농약 조성물은 일반적으로 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 중량%, 특히 0.5 내지 75 중량%의 활성 물질을 포함한다. 활성 물질은 90% 내지 100%, 바람직하게는 95% 내지 100% (NMR 스펙트럼에 따름)의 순도로 사용된다.
- [0105] 유현탁액 (SE), 유동성 농축물 (FS), 건조 처리용 분말 (DS), 슬러리 처리용 수분산성 분말 (WS), 수용성 분말 (SS), 유화액 (ES) 및 겔 (GF)이 식물 번식 재료, 특히 종자의 처리 목적을 위해 통상적으로 사용된다. 해당 조성물은, 2 내지 10배 희석한 후에, 즉시-사용가능한 제제에서 0.01 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%의 활성 물질 농도를 제공한다. 적용은 파종 전에 또는 동안에 수행될 수 있다. 식물 번식 재료, 특히 종자에 각각 공-결정 및 그의 조성물을 적용하는 방법은 번식 재료의 드레싱, 코팅, 펠릿화, 살분, 침지, 및 고랑내 적용 방법을 포함한다. 바람직하게는, 공-결정 또는 그의 조성물은 각각 발아가 유도되지 않도록 하는 방법에 의해, 예를 들어 종자 드레싱, 펠릿화, 코팅 및 살분에 의해 식물 번식 재료에 적용된다.
- [0106] 식물 보호에 사용되는 경우에, 적용되는 활성 물질의 양은 목적하는 효과의 종류에 따라, ha당 0.001 내지 2 kg, 바람직하게는 ha당 0.005 내지 2 kg, 보다 바람직하게는 ha당 0.05 내지 0.9 kg, 특히 ha당 0.1 내지 0.75 kg이다.
- [0107] 예를 들어 종자를 살분, 코팅 또는 침지함으로써, 식물 번식 재료, 예컨대 종자의 처리에서, 활성 물질의 양은 일반적으로 식물 번식 재료 (바람직하게는, 종자) 100 킬로그램당 0.1 내지 1000 g, 바람직하게는 1 내지 1000 g, 보다 바람직하게는 1 내지 100 g, 가장 바람직하게는 5 내지 100 g이 요구된다.

- [0108] 물질 또는 저장된 산물의 보호에 사용되는 경우에, 적용되는 활성 물질의 양은 적용 영역의 종류 및 목적하는 효과에 따라 달라진다. 물질의 보호에서 통상적으로 적용되는 양은, 처리된 물질 세제곱 미터당 활성 물질의 0.001 g 내지 2 kg, 바람직하게는 0.005 g 내지 1 kg이다.
- [0109] 다양한 유형의 오일, 습윤제, 아주반트, 비료 또는 미량영양소, 및 추가의 살충제 (예를 들어, 제초제, 살균제, 살진균제, 성장 조절제, 완화제)는 활성 물질 또는 그를 포함하는 조성물에 예비혼합물로서 또는 적절한 경우에 사용 직전이 되어야 첨가될 수 있다 (탱크 믹스). 이들 작용제는 1:100 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 10:1의 중량비로 본 발명에 따른 조성물과 혼합될 수 있다.
- [0110] 사용자는 통상적으로 예비투여 장치, 배낭 분무기, 분무 탱크 또는 분무 비행기 또는 관개 시스템으로부터 본 발명에 따른 조성물을 적용한다. 통상적으로, 농약 조성물은 목적하는 적용 농도까지의 물, 완충제 및/또는 추가의 보조제로 이루어지고, 이에 따라 즉시-사용가능한 분무 액 또는 본 발명에 따른 농약 조성물이 수득된다. 통상적으로, 농업상 유용한 영역의 헥타르당 20 내지 2000 리터, 바람직하게는 50 내지 400 리터의 즉시-사용가능한 분무 액이 적용된다.
- [0111] 한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 조성물의 개별 성분, 예컨대 키트의 일부, 또는 2원 또는 3원 혼합물의 일부가 분무 탱크에서 사용자 자신에 의해 혼합될 수 있고, 적절한 경우에 추가의 보조제가 첨가될 수 있다.
- [0112] 살진균제로서의 사용 형태로 공-결정 또는 그를 포함하는 조성물을 다른 살진균제와 함께 혼합하는 것은, 다수의 경우에서, 수득되는 살진균 활성 스펙트럼의 확장 또는 살진균제 내성 발생의 방지를 초래한다. 또한, 다수의 경우에서 상승작용 효과가 얻어진다.
- [0113] 공-결정이 함께 사용될 수 있는 하기 목록의 활성 물질은 가능한 조합을 예시하려는 것으로 의도되며, 이를 제한하는 것은 아니다:
- [0114] A) 호흡 억제제
- [0115] - Q<sub>0</sub> 부위에서의 복합체 III의 억제제 (예를 들어, 스트로빌루린): 아족시스트로빈, 쿠메톡시스트로빈, 쿠목시스트로빈, 디목시스트로빈, 에네스트로부린, 페나민스트로빈, 페녹시스트로빈/플루페녹시스트로빈, 플루옥사스트로빈, 크레속심-메틸, 메토미노스트로빈, 오리사스트로빈, 피록시스트로빈, 피라클로스트로빈, 피라메토스트로빈, 피라옥시스트로빈, 트리플록시스트로빈, 2-[2-(2,5-디메틸-페녹시메틸)-페닐]-3-메톡시-아크릴산 메틸 에스테르 및 2-(2-(3-(2,6-디클로로페닐)-1-메틸-알릴리덴아미노옥시메틸)-페닐)-2-메톡시이미노-N-메틸-아세트아미드, 피리벤카르브, 트리클로피리카르브/클로로디카르브, 파목사돈, 페나미돈;
- [0116] - Q<sub>1</sub> 부위에서의 복합체 III의 억제제: 시아조파미드, 아미술브롬, [(3S,6S,7R,8R)-8-벤질-3-[(3-아세톡시-4-메톡시-피리딘-2-카르보닐)아미노]-6-메틸-4,9-디옥소-1,5-디옥소난-7-일] 2-메틸프로파노에이트, [(3S,6S,7R,8R)-8-벤질-3-[[3-(아세톡시메톡시)-4-메톡시-피리딘-2-카르보닐]아미노]-6-메틸-4,9-디옥소-1,5-디옥소난-7-일] 2-메틸프로파노에이트, [(3S,6S,7R,8R)-8-벤질-3-[(3-이소부톡시카르보닐옥시-4-메톡시-피리딘-2-카르보닐)아미노]-6-메틸-4,9-디옥소-1,5-디옥소난-7-일] 2-메틸프로파노에이트, [(3S,6S,7R,8R)-8-벤질-3-[[3-(1,3-벤조디옥솔-5-일메톡시)-4-메톡시-피리딘-2-카르보닐]아미노]-6-메틸-4,9-디옥소-1,5-디옥소난-7-일] 2-메틸프로파노에이트;
- [0117] - 복합체 II의 억제제 (예를 들어, 카르복스아미드): 베노다닐, 빅사펜, 보스칼리드, 카르복신, 펜푸람, 플루오피람, 플루톨라닐, 플루사피록사드, 푸라메트피르, 이소피라잠, 메프로닐, 옥시카르복신, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세탁산, 테클로프탈람, 티플루자미드, N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-3-디플루오로메틸-1-메틸-1H-피라졸-4-카르복스아미드, N-(2-(1,3,3-트리메틸-부틸)-페닐)-1,3-디메틸-5-플루오로-1H-피라졸-4-카르복스아미드, N-[9-(디클로로메틸렌)-1,2,3,4-테트라히드로-1,4-메타노나프탈렌-5-일]-3-(디플루오로메틸)-1-메틸-1H-피라졸-4-카르복스아미드;
- [0118] - 기타 호흡 억제제 (예를 들어, 복합체 I, 탈커플링제): 디플루메토림, (5,8-디플루오로퀴나졸린-4-일)-(2-[2-플루오로-4-(4-트리플루오로메틸피리딘-2-일옥시)-페닐]-에틸)-아민; 니트로페닐 유도체: 비나파크릴, 디노부톤, 디노캡, 플루아지남; 페립존; 유기금속 화합물: 펜틴 염, 예컨대 펜틴-아세테이트, 펜틴 클로라이드 또는 펜틴 히드록시드; 아메톡트라딘; 및 실티오팜;
- [0119] B) 스테롤 생합성 억제제 (SBI 살진균제)
- [0120] - C14 데메틸라제 억제제 (DMI 살진균제): 트리아졸: 아자코나졸, 비테르타놀, 브로무코나졸, 시프로코나졸, 디

페노코나졸, 디니코나졸, 디니코나졸-M, 에폭시코나졸, 펜부코나졸, 플루퀸코나졸, 플루실라졸, 플루트리아폴, 헥사코나졸, 이미벤코나졸, 이프코나졸, 메트코나졸, 미클로부타닐, 옥스포코나졸, 파클로부트라졸, 펜코나졸, 프로피코나졸, 프로티오코나졸, 시메코나졸, 테부코나졸, 테트라코나졸, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리티코나졸, 유니코나졸; 이미다졸: 이마잘릴, 페푸라조에이트, 프로클로라즈, 트리플루미졸; 피리미딘, 피리딘 및 피페라진: 페나리몰, 누아리몰, 피리페녹스, 트리포린;

- [0121] - 델타14-리덕타제 억제제: 알디모르프, 도데모르프, 도데모르프-아세테이트, 펜프로피모르프, 트리데모르프, 펜프로피딘, 피페랄린, 스피록사민;
- [0122] - 3-케토 리덕타제의 억제제: 펜헥사미드;
- [0123] C) 핵산 합성 억제제
- [0124] - 페닐아미드 또는 아실 아미노산 살진균제: 베날락실, 베날락실-M, 키랄락실, 메탈락실, 메탈락실-M (메페녹삼), 오프레이스, 옥사티실;
- [0125] - 기타: 히멕사졸, 옥틸리논, 옥솔린산, 부피리메이트, 5-플루오로시토신, 5-플루오로-2-(p-톨릴메톡시)피리미딘-4-아민, 5-플루오로-2-(4-플루오로페닐메톡시)피리미딘-4-아민;
- [0126] D) 세포 분열 및 세포골격의 억제제
- [0127] - 튜블린 억제제, 예컨대 벤즈이미다졸, 티오파네이트: 베노밀, 카르벤다짐, 푸베리다졸, 티아벤다졸, 티오파네이트-메틸; 트리아졸로피리미딘: 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘
- [0128] - 기타 세포 분열 억제제: 디에토펜카르브, 에타복삼, 펜시쿠론, 플루오피콜리드, 족사미드, 메트라페논, 피리오페논;
- [0129] E) 아미노산 및 단백질 합성 억제제
- [0130] - 메티오닌 합성 억제제 (아닐리노-피리미딘): 메파니피림, 피리메타닐;
- [0131] - 단백질 합성 억제제: 블라스티시딘-S, 카수가마이신, 카수가마이신 히드로클로라이드-수화물, 밀디오마이신, 스트렙토마이신, 옥시테트라시클린, 폴리옥신, 발리다마이신 A;
- [0132] F) 신호 전달 억제제
- [0133] - MAP / 히스티딘 키나제 억제제: 플루오로이미드, 이프로디온, 프로시미돈, 빈클로졸린, 펜피클로닐, 플루디옥소닐;
- [0134] - G 단백질 억제제: 퀴녹시펜;
- [0135] G) 지질 및 막 합성 억제제
- [0136] - 인지질 생합성 억제제: 에디펜포스, 이프로벤포스, 피라조포스, 이소프로티올란;
- [0137] - 지질 과산화: 디클로란, 킨토젠, 테크나젠, 톨클로포스-메틸, 비페닐, 클로로네브, 에트리디아졸;
- [0138] - 인지질 생합성 및 세포벽 침착: 디메토모르프, 플루모르프, 만디프로파미드, 피리모르프, 벤티아발리카르브, 이프로발리카르브, 발리페날레이트 및 N-(1-(1-(4-시아노-페닐)에탄술포닐)-부트-2-일) 카르밤산-(4-플루오로페닐) 에스테르;
- [0139] - 세포 막 투과성 및 지방산에 영향을 주는 화합물: 프로파모카르브, 프로파모카르브-히드로클로라이드
- [0140] H) 다중 부위 작용을 갖는 억제제
- [0141] - 무기 활성 물질: 보르도 혼합물, 아세트산구리, 수산화구리, 옥시염화구리, 염기성 황산구리, 황;
- [0142] - 티오- 및 디티오카르바메이트: 페르밤, 만코제브, 마네브, 메탐, 메티람, 프로피네브, 티람, 지네브, 지람;
- [0143] - 유기염소 화합물 (예를 들어, 프탈이미드, 술폰아미드, 클로로니트릴): 아닐라진, 클로로탈로닐, 갑타폴, 갑탄, 폴페트, 디클로플루아니드, 디클로로펜, 플루술폰아미드, 헥사클로로벤젠, 펜타클로로페놀 및 그의 염, 프탈리드, 톨릴플루아니드, N-(4-클로로-2-니트로-페닐)-N-에틸-4-메틸-벤젠술폰아미드;
- [0144] - 구아니딘 등: 구아니딘, 도딘, 도딘 유리 염기, 구아자틴, 구아자틴-아세테이트, 이미녹타딘, 이미녹타딘-트

리아세테이트, 이미녹타딘-트리스(알베실레이트);

- [0145] I) 세포벽 합성 억제제
- [0146] - 글루칸 합성의 억제제: 발리다마이신, 폴리옥신 B; 펠라닌 합성 억제제: 피로퀼론, 트리시클라졸, 카르프로파미드, 디시클로메트, 폐녹사닐;
- [0147] J) 식물 방어 유도제
- [0148] - 아시벤졸라르-S-메틸, 프로베나졸, 이소티아닐, 티아디닐, 프로헥사디온-칼슘; 포스포네이트: 포세틸, 포세틸-알루미늄, 아인산 및 그의 염;
- [0149] K) 미지의 작용 방식
- [0150] - 브로노폴, 키노메티오네이트, 시플루페나미드, 시목사닐, 다조메트, 데바카르브, 디클로메진, 디펜조퀴트, 디펜조퀴트-메틸술페이트, 디페닐아민, 펜피라자민, 플루메토베르, 플루술폰아미드, 플루티아닐, 메타술폰카르브, 니트라피린, 니트로탈-이소프로필, 옥신-구리, 프로퀴나지드, 테부플로린, 테클로프탈람, 트리아족시드, 2-부톡시-6-아이오도-3-프로필크로벤-4-온, N-(시클로프로필메톡시이미노-(6-디플루오로-메톡시-2,3-디플루오로-페닐)-메틸)-2-페닐 아세트아미드, N'-(4-(4-클로로-3-트리플루오로메틸-페녹시)-2,5-디메틸-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, N'-(4-(4-플루오로-3-트리플루오로메틸-페녹시)-2,5-디메틸-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, N'-(2-메틸-5-트리플루오로메틸-4-(3-트리메틸실라닐-프로폭시)-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, N'-(5-디플루오로메틸-2-메틸-4-(3-트리메틸실라닐-프로폭시)-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, 2-{1-[2-(5-메틸-3-트리플루오로메틸-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-티아졸-4-카르복실산 메틸-(1,2,3,4-테트라히드로-나프탈렌-1-일)-아미드, 2-{1-[2-(5-메틸-3-트리플루오로메틸-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-티아졸-4-카르복실산 메틸-(R)-1,2,3,4-테트라히드로-나프탈렌-1-일-아미드, 1-[4-[4-[5-(2,6-디플루오로페닐)-4,5-디히드로-3-이속사졸릴]-2-티아졸릴]-1-피페리디닐]-2-[5-메틸-3-(트리플루오로메틸)-1H-피라졸-1-일]에타논, 메톡시-아세트산 6-tert-부틸-8-플루오로-2,3-디메틸-퀴놀린-4-일 에스테르, N-메틸-2-{1-[5-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-N-[(1R)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1-일]-4-티아졸카르복사미드, 3-[5-(4-메틸페닐)-2,3-디메틸-이속사졸리딘-3-일]-피리딘, 3-[5-(4-클로로-페닐)-2,3-디메틸-이속사졸리딘-3-일]-피리딘 (피리이속사졸), N-(6-메톡시-피리딘-3-일) 시클로프로판카르복실산 아미드, 5-클로로-1-(4,6-디메톡시-피리미딘-2-일)-2-메틸-1H-벤조이미다졸, 2-(4-클로로-페닐)-N-[4-(3,4-디메톡시-페닐)-이속사졸-5-일]-2-프로프-2-이닐옥시-아세트아미드;
- [0151] L) 항진균 생물방제제, 식물 생물활성화제: 암펠로미세스 퀴스쿠알리스(*Amelomyces quisqualis*) (예를 들어, 인트라켄 바이오 게엠베하 운트 콤파니 카게(Intrachem Bio GmbH & Co. KG, 독일)로부터의 AQ 10®), 아스페르길루스 플라부스(*Aspergillus flavus*) (예를 들어, 신젠타(Syngenta, 스위스)로부터의 아플라가드(AFLAGUARD)®), 아우레오바시디움 풀루란스(*Aureobasidium pullulans*) (예를 들어, 바이오-펄 게엠베하(bio-ferm GmbH, 독일)로부터의 보텍토르(BOTECTOR)®), 바실루스 푸밀루스(*Bacillus pumilus*) (예를 들어, 아그라퀘스트 인크.(AgraQuest Inc., 미국)로부터의 소나타(SONATA)® 및 발라드(BALLAD)® 플러스(Plus) 중 NRRL 등록 번호 B-30087), 바실루스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*) (예를 들어, 아그라퀘스트 인크. (미국)으로부터의 랩소디(RHAPSODY)®, 세레나데(SERENADE)® 맥스(MAX) 및 세레나데® ASO 중 단리물 NRRL-Nr. B-21661), 바실루스 서브틸리스 변종 아밀로리쿠에파시엔스(*amyloliquefaciens*) FZB24 (예를 들어, 노보자임 바이올로지칼스, 인크.(Novozyme Biologicals, Inc., 미국)로부터의 타에그로(TAEGRO)®), 칸디다 올레오피라(*Candida oleophila*) I-82 (예를 들어, 에코젠 인크.(Ecogen Inc., 미국)로부터의 아스파이어(ASPIRE)®), 칸디다 사이토아나(*Candida saitoana*) (예를 들어, 마이크로 플로 캄파니(Micro Flo Company, 미국) (바스프 에스이(BASF SE)) 및 아리스타(Arysta)로부터의 바이오큐어(BIOCURE)® (리소자임과의 혼합물) 및 바이오코트(BIOCOAT)®), 키토산(Chitosan) (예를 들어, 보트리젠 리미티드(BotriZen Ltd., 뉴질랜드)로부터의 아모르-젠(ARMOUR-ZEN)), 클로노스타키스 로세아 예프. 카테눌라타(*Clonostachys rosea f. catenulata*) (또한 글리오클라디움 카테눌라툼(*Gliocladium catenulatum*)으로도 명명됨 (예를 들어, 베르데라(Verdera, 핀란드)로부터의 단리물 J1446: 프레스톱(PRESTOP)®)), 코니오티리움 미니탄스(*Coniothyrium minitans*) (예를 들어, 프로피타(Prophyta, 독일)로부터의 콘탄스(CONTANS)®), 크립토크트리아 파라시티카(*Cryphonectria parasitica*) (예를 들어, CNICM (프랑스)로부터의 엔도티아 파라시티카(*Endothia parasitica*)), 크립토크투스 알비두스(*Cryptococcus albidus*) (예를 들어, 앵커 바이오-테크놀로지스(Anchor Bio-Technologies, 남아프리카)로부터의 일드 플러스(YIELD PLUS)®), 푸사리움 옥시스포룸(*Fusarium oxysporum*) (예를 들어, S.I.A.P.A. (이탈리아)로부터의 비오폭스(BIOFOX)®), 내추럴 플랜트 프로텍션(Natural Plant Protection, 프랑스)로부터의 푸사클레안(FUSACLEAN)®), 메치

니코위아 프룩티콜라(*Metschnikowia fructicola*) (예를 들어, 아그로그린(Agrogreen, 이스라엘)으로부터의 셰머(SHEMER)®), 마이크로도키움 디메룸(*Microdochium dimerum*) (예를 들어, 아그록신(Agrauxine, 프랑스)으로부터의 안티봇(ANTIBOT)®), 플레비옵시스 기간테아(*Phlebiopsis gigantea*) (예를 들어, 베르테라(Verdera, 핀란드)로부터의 로트소프(ROTSOP)®), 슈도지마 플록쿨로사(*Pseudozyma flocculosa*) (예를 들어, 플랜트 프로덕츠 캄파니 리미티드(Plant Products Co. Ltd., 캐나다)로부터의 스포로덱스(SPORODEX)®), 피티움 올리간드룸(*Pythium oligandrum*) DV74 (예를 들어, 레메슬로 SSR0, 바이오프레파라티(Remeslo SSR0, Biopreparaty, 체코)로부터의 폴리베르숨(POLYVERSUM)®), 레이노우트리아 사클리넨시스(*Reynoutria sachlinensis*) (예를 들어, 마론 바이오이노베이션스(Marrone BioInnovations, 미국)로부터의 레갈리아(REGALIA)®), 탈라로미세스 플라부스(*Talaromyces flavus*) V117b (예를 들어, 프로피타 (독일)로부터의 프로투스(ROTUS)®), 트리코더마 아스페렐룸(*Trichoderma asperellum*) SKT-1 (예를 들어, 쿠미아이 케미칼 인더스트리 캄파니, 리미티드(Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., 일본)로부터의 에코-호프(ECO-HOPE)®), 티. 아트로비리데(*T. atroviride*) LC52 (예를 들어, 아그림 테크놀로지스 리미티드(Agrimm Technologies Ltd, 뉴질랜드)로부터의 센티넬(SENTINEL)®), 티. 하르지아눔(*T. harzianum*) T-22 (예를 들어, 피르마 바이오웍스 인크.(Firma BioWorks Inc., 미국)로부터의 플랜트셴드(PLANTSHIELD)®), 티. 하르지아눔 TH 35 (예를 들어, 마이콘트롤 리미티드(Mycontrol Ltd., 이스라엘)로부터의 루트 프로(ROOT PRO)®), 티. 하르지아눔 T-39 (예를 들어, 마이콘트롤 리미티드 (이스라엘) 및 막테심 리미티드(Makhteshim Ltd., 이스라엘)로부터의 트리코덱스(TRICHODEX)® 및 트리코더마(TRICHODERMA) 2000®), 티. 하르지아눔 및 티. 비리데(*T. viride*) (예를 들어, 아그림 테크놀로지스 리미티드 (뉴질랜드)로부터의 트리코펠(TRICHOPEL)), 티. 하르지아눔 ICC012 및 티. 비리데 ICC080 (예를 들어, 이사그로 리세르카(Isagro Ricerca, 이탈리아)로부터의 레메디어(REMEDIER)® WP), 티. 폴리스포룸(*T. polysporum*) 및 티. 하르지아눔 (예를 들어, 비납 바이오-이노베이션 에이비(BINAB Bio-Innovation AB, 스웨덴)로부터의 비납(BINAB)®), 티. 스트로마티쿰(*T. stromaticum*) (예를 들어, C.E.P.L.A.C. (브라질)로부터의 트리코밤(TRICOVAB)®), 티. 비렌스(*T. virens*) GL-21 (예를 들어, 세르티스 엘엘씨(Certis LLC, 미국)로부터의 소일가드(SOILGARD)®), 티. 비리데 (예를 들어, 에코센스 랩스. (인디아) 프라이빗 리미티드(Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., 인도)로부터의 트리에코(TRIECO)®, 티. 스타네스 앤드 캄파니 리미티드(T. Stanes & Co. Ltd., 인도)로부터의 바이오-큐어(BIO-CURE)® F), 티. 비리데 TV1 (예를 들어, 아그리바이오테크 에스알엘(Agribiotec srl, 이탈리아)로부터의 티. 비리데 TV1), 울로클라디움 오우데만시이(*Ulocladium oudemansii*) HRU3 (예를 들어, 보트리-젠 리미티드(Botry-Zen Ltd, 뉴질랜드)로부터의 보트리-젠(BOTRY-ZEN)®).

[0152] M) 성장 조절제

[0153] 아브시스산, 아미도클로르, 안시미돌, 6-벤질아미노퓨린, 브라시놀리드, 부트랄린, 클로르메퀴트 (클로르메퀴트 클로라이드), 콜린 클로라이드, 시클라닐리드, 다미노지드, 디케굴락, 디메티핀, 2,6-디메틸퓨리딘, 에테폰, 플루메트랄린, 플루르프리미돌, 플루티아세트, 포르클로르페누론, 지베렐산, 이나벤피드, 인돌-3-아세트산, 말레산 히드라지드, 메플루이디드, 메피퀴트 (메피퀴트 클로라이드), 나프탈렌아세트산, N-6-벤질아데닌, 과클로부트라졸, 프로헥사디온 (프로헥사디온-칼슘), 프로히드로자스몬, 티디아주론, 트리아헨테놀, 트리부틸 포스포트리티오에이트, 2,3,5-트리-아이오도벤조산, 트리넥사팍-에틸 및 유니코나졸;

[0154] N) 제초제

[0155] - 아세트아미드: 아세트클로르, 알라클로르, 부타클로르, 디메타클로르, 디메테나미드, 플루페나세트, 메페나세트, 메톨라클로르, 메타자클로르, 나프로파미드, 나프로아닐리드, 페톡사미드, 프레틸라클로르, 프로파클로르, 테닐클로르;

[0156] - 아미노산 유도제: 빌라나포스, 글리포세이트, 글루포시네이트, 술포세이트;

[0157] - 아릴옥시페녹시프로피오네이트: 클로디나포프, 시할로포프-부틸, 페녹사프로프, 플루아지포프, 할록시포프, 메타미포프, 프로파퀴자포프, 퀴잘로포프, 퀴잘로포프-P-테푸릴;

[0158] - 비피리딜: 디퀴트, 파라퀴트;

[0159] - (티오)카르바메이트: 아술람, 부틸레이트, 카르베타미드, 데스메디팜, 디메피페레이트, 엠탐 (EPTC), 에스프로카르브, 몰리네이트, 오르벤카르브, 헨메디팜, 프로술포카르브, 피리부티카르브, 티오벤카르브, 트리아레이트;

[0160] - 시클로헥산디온: 부트록시딤, 클레토딤, 시클록시딤, 프로폭시딤, 세톡시딤, 테프랄록시딤, 트랄록시딤;

- [0161] - 디니트로아닐린: 벤플루랄린, 에탈플루랄린, 오리잘린, 펜디메탈린, 프로디아민, 트리플루랄린;
- [0162] - 디페닐 에테르: 아시플루오르펜, 아클로니펜, 비페녹스, 디클로포프, 에톡시펜, 포메사펜, 락토펴, 옥시플루오르펜;
- [0163] - 히드록시벤조니트릴: 보목시닐, 디클로베닐, 이옥시닐;
- [0164] - 이미다졸리논: 이마자메타벤즈, 이마자목스, 이마자픽, 이마자피르, 이마자퀸, 이마제타피르;
- [0165] - 페녹시 아세트산: 클로메프로프, 2,4-디클로로페녹시아세트산 (2,4-D), 2,4-DB, 디클로르프로프, MCPA, MCPA-티오에틸, MCPB, 메코프로프;
- [0166] - 피라진: 클로리다존, 플루펜피르-에틸, 플루티아세트, 노르플루라존, 피리데이트;
- [0167] - 피리딘: 아미노피탈리드, 클로피탈리드, 디플루페니칸, 디티오피르, 플루리돈, 플루록시피르, 피클로람, 피콜리나펜, 티아조피르;
- [0168] - 술포닐 우레아: 아미도술포론, 아짐술포론, 벤술포론, 클로리무론-에틸, 클로르술포론, 시노술포론, 시클로술포파무론, 에톡시술포론, 플라자술포론, 플루세토술포론, 플루피르술포론, 포람술포론, 할로술포론, 이마조술포론, 아이오도술포론, 메소술포론, 메타조술포론, 메트술포론-메틸, 니코술포론, 옥사술포론, 프리미술포론, 프로술포론, 피라조술포론, 림술포론, 술포메투론, 술포술포론, 티펜술포론, 트리아술포론, 트리베누론, 트리플록시술포론, 트리플루술포론, 트리도술포론, 1-((2-클로로-6-프로필-이미다조[1,2-b]피리다진-3-일)술포닐)-3-(4,6-디메톡시-피리미딘-2-일)우레아;
- [0169] - 트리아진: 아메트린, 아트라진, 시아나진, 디메타메트린, 에티오진, 헥사지논, 메타미트론, 메트리부진, 프로메트린, 시마진, 테르부틸라진, 테르부트린, 트리아지플람;
- [0170] - 우레아: 클로로톨루론, 다이무론, 디우론, 플루오메투론, 이소프로투론, 리누론, 메타벤즈티아주론, 테부티우론;
- [0171] - 기타 아세토라카테이트 신타제 억제제: 비스피리박-나트륨, 클로란술람-메틸, 디클로술람, 플로라술람, 플루카르바존, 플루메트술람, 메토술람, 오르토-술포파무론, 페녹스술람, 프로폭시카르바존, 피리밤벤즈-프로필, 피리벤족심, 피리프탈리드, 피리미노박-메틸, 피리미술판, 피리티오박, 피록사술폰, 피록스술람;
- [0172] - 기타: 아미카르바존, 아미노트리아졸, 아닐로포스, 베플루부타미드, 베나졸린, 벤카르바존, 벤플루레세이트, 벤조페남, 벤타존, 벤조비시클론, 비시클로피론, 브로마실, 브로모부티드, 부타페나실, 부타미포스, 카펜스트롤, 카르펜트라존, 시니돈-에틸, 클로르탈, 신메틸린, 클로마존, 쿠밀루론, 시프로술파미드, 디캄바, 디펜조퀴트, 디플루펜조피르, 드레크슬레라 모노세라스(*Drechslera monoceras*), 엔도탈, 에토푸메세이트, 에토벤자니드, 페녹사술폰, 펜트라자미드, 플루미클로라-펜틸, 플루미옥사진, 플루폭삼, 플루로클로리돈, 플루르타몬, 인다노판, 이속사벤, 이속사플루톨, 레나실, 프로파닐, 프로피자미드, 퀴클로라, 퀴메락, 메스트리온, 메틸아르손산, 나프탈람, 옥사디아르길, 옥사디아존, 옥사지클로메폰, 펜톡사존, 피녹사텐, 피라클로닐, 피라플루펜-에틸, 피라술포톨, 피라족시펜, 피라졸리네이트, 퀴노클라민, 사플루페나실, 술포트리온, 술포트라존, 테르바실, 테푸틸트리온, 텀보트리온, 티엔카르바존, 토프라메존, (3-[2-클로로-4-플루오로-5-(3-메틸-2,6-디옥소-4-트리플루오로메틸-3,6-디히드로-2H-피리미딘-1-일)-페녹시]-피리딘-2-일옥시)-아세트산 에틸 에스테르, 6-아미노-5-클로로-2-시클로프로필-피리미딘-4-카르복실산 메틸 에스테르, 6-클로로-3-(2-시클로프로필-6-메틸-페녹시)-피리다진-4-올, 4-아미노-3-클로로-6-(4-클로로-페닐)-5-플루오로-피리딘-2-카르복실산, 4-아미노-3-클로로-6-(4-클로로-2-플루오로-3-메톡시-페닐)-피리딘-2-카르복실산 메틸 에스테르 및 4-아미노-3-클로로-6-(4-클로로-3-디메틸아미노-2-플루오로-페닐)-피리딘-2-카르복실산 메틸 에스테르.
- [0173] 0) 살곤충제
- [0174] - 유기(티오)포스페이트: 아세페이트, 아자메티포스, 아진포스-메틸, 클로르피리포스, 클로르피리포스-메틸, 클로르펜빈포스, 디아지논, 디클로르보스, 디크로토포스, 디메토에이트, 디술포톤, 에티온, 페니트로티온, 펜티온, 이속사티온, 말라티온, 메타미도포스, 메티다티온, 메틸-파라티온, 메빈포스, 모노크로토포스, 옥시테메톤-메틸, 파라옥손, 파라티온, 펜토에이트, 포살론, 포스메트, 포스파미돈, 포레이트, 폭심, 피리미포스-메틸, 프로페노포스, 프로티오포스, 술포프로포스, 테트라클로르빈포스, 테르부포스, 트리아조포스, 트리클로르폰;
- [0175] - 카르바메이트: 알라니카르브, 알디카르브, 벤디오카르브, 벤푸라카르브, 카르바릴, 카르보푸란, 카르보술판,

페녹시카르브, 푸라티오카르브, 메티오카르브, 메토밀, 옥사밀, 피리미카르브, 프로폭수르, 티오디카르브, 트리 아자메이트;

- [0176] - 피레트로이드: 알레트린, 비펜트린, 시플루트린, 시할로트린, 시페노트린, 시페르메트린, 알파-시페르메트린, 베타-시페르메트린, 제타-시페르메트린, 델타메트린, 에스펜발레레이트, 에토펜프록스, 펜프로파트린, 펜발레레이트, 이미프로트린, 람다-시할로트린, 페르메트린, 프랄레트린, 피레트린 I 및 II, 레스메트린, 실라플루오펜, 타우-플루발리네이트, 테플루트린, 테트라메트린, 트랄로메트린, 트랜스플루트린, 프로플루트린, 디메플루트린;
- [0177] - 곤충 성장 조절제: a) 키틴 합성 억제제: 벤조일우레아: 클로르플루아주론, 시라마진, 디플루벤주론, 플루시클록수론, 플루페녹수론, 헥사플루무론, 루페누론, 노발루론, 테플루벤주론, 트리플루무론; 부프로페진, 디오펜놀란, 헥시티아족스, 에톡사졸, 클로펜타진; b) 액디손 길항제: 할로페노지드, 메톡시페노지드, 테부페노지드, 아자디라크틴; c) 주베노이드: 피리프록시펜, 메토프렌, 페녹시카르브; d) 지질 생합성 억제제: 스피로디클로펜, 스피로메시펜, 스피로테트라마트;
- [0178] - 니코틴성 수용체 효능제/길항제 화합물: 클로티아니딘, 디노테푸란, 플루피라디푸론, 이미다클로프리드, 티아메톡삼, 니텐피람, 아세타미프리드, 티아클로프리드, 1-(2-클로로-티아졸-5-일메틸)-2-니트리미노-3,5-디메틸-[1,3,5]트리아지난;
- [0179] - GABA 길항제 화합물: 엔도술판, 에티프롤, 피프로닐, 바닐리프롤, 피라플루프롤, 피리프롤, 5-아미노-1-(2,6-디클로로-4-메틸-페닐)-4-술폰나모일-1H-피라졸-3-카르보티오산 아미드;
- [0180] - 마크로시클릭 락톤 살곤충제: 아바멕틴, 에마멕틴, 밀베멕틴, 레피멕틴, 스피노사드, 스피네토람;
- [0181] - 미토콘드리아 전자 수송 억제제 (METI) I 살응애제: 페나자퀸, 피리다벤, 테부펜피라드, 툴펜피라드, 플루페네람;
- [0182] - METI II 및 III 화합물: 아세퀴노실, 플루아시프림, 히드라메틸논;
- [0183] - 탈커플링제: 클로르페나피르;
- [0184] - 산화성 인산화 억제제: 시헥사틴, 디아펜티우론, 펜부타틴 옥시드, 프로파르기트;
- [0185] - 탈피 교란제 화합물: 크리오마진;
- [0186] - 혼합 기능 옥시다제 억제제: 피페로닐 부톡시드;
- [0187] - 나트륨 채널 차단제: 인독사카르브, 메타플루미존;
- [0188] - 기타: 베클로티아즈, 비페나제이트, 카르탑, 플로니카미드, 피리달릴, 피메트로진, 황, 티오시클람, 플루벤디아미드, 클로란트라닐리프롤, 시아지피르 (HGW86), 시에노피라펜, 플루피라조포스, 시플루메토펜, 아미도플루메트, 이미시아포스, 비스트리플루론 및 피리플루퀴나존.
- [0189] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 공-결정 (성분 1) 및 식물 보호에 유용한, 예를 들어 군 A) 내지 O)로부터 선택된 하나 이상의 추가의 활성 물질 (성분 2), 특히 하나의 추가의 살진균제, 예를 들어 상기 기재된 바와 같은 군 A) 내지 L)로부터의 하나 이상의 살진균제, 및 원하는 경우에 하나의 적합한 용매 또는 고체 담체의 혼합물을 포함하는 농약 조성물에 관한 것이다. 상기 혼합물은 이들 중 다수가 상기 적용률에서 유효 진균에 대해 보다 높은 효율을 나타내기 때문에 특히 흥미롭다. 또한, 공-결정 및 상기 기재된 바와 같은 군 A) 내지 L)로부터의 하나 이상의 살진균제의 혼합물로 유효 진균을 방제하는 것은, 공-결정 단독으로 또는 군 A) 내지 L)로부터의 개별 살진균제로 상기 진균을 방제하는 것보다 더 효율적이다. 공-결정을 군 A) 내지 O)로부터의 하나 이상의 활성 물질과 함께 적용함으로써, 상승작용 효과를 얻을 수 있으며, 즉, 개별 효과들의 단순 부가보다 더 큰 효과를 얻는다 (상승작용적 혼합물).
- [0190] 이는 공-결정 및 하나 이상의 추가의 활성 물질을 동시에, 공동으로 (예를 들어, 탱크 믹스로서) 또는 개별적으로, 또는 연속적으로 적용함으로써 수득될 수 있으며, 여기서 개별 적용들 사이의 시간 간격은 1차로 적용되는 활성 물질이 추가의 활성 물질(들)의 적용 시점에서도 충분한 양으로 작용 부위에서 여전히 발생하는 것을 보장하기 위해 선택된다. 적용 순서는 본 발명의 실시예에 있어서 중요하지 않다.
- [0191] 3원 혼합물, 즉, 적어도 시프로디닐 및 디티아논을 포함하는 공-결정 (성분 1) 및 하나의 추가의 활성 물질 (성분 2), 예를 들어 군 A) 내지 O)로부터의 하나의 활성 물질을 포함하는 본 발명에 따른 조성물에서, 성분 1 및 성분 2의 중량비는 일반적으로 사용되는 활성 물질의 특성에 따라 달라지며, 통상적으로 이는 1:100 내지 100:1

범위, 적절하게는 1:50 내지 50:1 범위, 바람직하게는 1:20 내지 20:1 범위, 보다 바람직하게는 1:10 내지 10:1 범위, 특히 1:3 내지 3:1 범위이다.

- [0192] 4원 혼합물, 즉, 적어도 시프로디닐 및 디티아논을 포함하는 공-결정 (성분 1) 및 제1의 추가의 활성 물질 (성분 2) 및 제2의 추가의 활성 물질 (성분 3), 예를 들어 군 A) 내지 O)로부터의 2종의 활성 물질을 포함하는 본 발명에 따른 조성물에서, 성분 1 및 성분 2의 중량비는 사용되는 활성 물질의 특성에 따라 달라지며, 바람직하게는 이는 1:50 내지 50:1 범위, 특히 1:10 내지 10:1 범위이고, 성분 1 및 성분 3의 중량비는 바람직하게는 1:50 내지 50:1 범위, 특히 1:10 내지 10:1 범위이다.
- [0193] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 A)로부터 선택된, 특히 아족시스트로빈, 디목시스트로빈, 플루옥사스트로빈, 크레속심-메틸, 오리사스트로빈, 피콕시스트로빈, 피라클로스트로빈, 트리플록시스트로빈; 파목사돈, 페나미돈; 빅사펜, 보스칼리드, 플루오피람, 플룩사피록사드, 이소피라잠, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세탁산; 아메톡트라딘, 시아조파미드, 플루아지남, 펜틴 염, 예컨대 펜틴 아세테이트로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0194] 공-결정 (성분 1) 및 군 B)로부터 선택된, 특히 시프로코나졸, 디페노코나졸, 에폭시코나졸, 플루킨코나졸, 플루실라졸, 플루트리아졸, 메트코나졸, 미클로부타닐, 펜코나졸, 프로피코나졸, 프로티오코나졸, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 테부코나졸, 테트라코나졸, 트리티코나졸, 프로클로라즈, 페나리몰, 트리포린; 도데모르프, 펜프로피모르프, 트리데모르프, 펜프로피딘, 스피록사민; 펜헥사미드로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0195] 공-결정 (성분 1) 및 군 C)로부터 선택된, 특히 메탈락실, (메탈락실-M) 메페녹삼, 오프레이스로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0196] 공-결정 (성분 1) 및 군 D)로부터 선택된, 특히 베노밀, 카르벤다짐, 티오파네이트-메틸, 에타복삼, 플루오피콜리드, 족사미드, 메트라페논, 피리오페논으로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0197] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 E)로부터 선택된, 특히 시프로디닐, 메파니피림, 피리메타닐로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0198] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 F)로부터 선택된, 특히 이프로디온, 플루디옥소닐, 빈클로졸린, 퀴녹시펜로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0199] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 G)로부터 선택된, 특히 디메토모르프, 플루모르프, 이프로발리카르브, 벤티아발리카르브, 만디프로파미드, 프로파모카르브로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0200] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 H)로부터 선택된, 특히 아세트산구리, 수산화구리, 옥시염화구리, 황산구리, 황, 만코제브, 메티람, 프로피네브, 티람, 캅타폴, 폴페트, 클로로탈로닐, 디클로플루아니드, 디티아논으로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0201] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 I)로부터 선택된, 특히 카르프로파미드 및 페녹사닐로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0202] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 J)로부터 선택된, 특히 아시벤졸라르-S-메틸, 프로베나졸, 티아디닐, 포세틸, 포세틸-알루미늄, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 및 그의 염으로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0203] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 K)로부터 선택된, 특히 시목사닐, 프로퀴나지드 및 N-메틸-2-{1-[(5-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-N-[(1R)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1-일]-4-티아졸카르복사미드로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0204] 또한, 공-결정 (성분 1) 및 군 L)로부터 선택된, 특히 바실루스 서브틸리스 균주 NRRL 번호 B-21661, 바실루스 푸밀루스 균주 NRRL 번호 B-30087 및 울로클라디움 오우데만시이로부터 선택된 하나 이상의 활성 물질 (성분 2)을 포함하는 혼합물이 바람직하다.
- [0205] 본 발명에 따른 공-결정 및 조성물은 각각 살진균제로서 적합하다. 이들은 특히 플라스모디오포미세테스 (*Plasmodiophoromycetes*), 페로노스포미세테스 (*Peronosporomycetes*) (이명: 오오미세테스 (*Oomycetes*)), 키트

리디오미세테스(*Chytridiomycetes*), 지고미세테스(*Zygomycetes*), 아스코미세테스(*Ascomycetes*), 바시디오미세테스(*Basidiomycetes*) 및 듀테로미세테스(*Deuteromycetes*) (이명: 편기 임페르펙티(*Fungi imperfecti*))의 강으로부터 유래한 토양-매개 진균을 비롯한 광범위한 스펙트럼의 식물병원성 진균에 대한 탁월한 효과를 특징으로 한다. 일부는 침투적으로 효과적이며, 이는 잎 살진균제, 종자 드레싱용 살진균제 및 토양 살진균제로서 작물 보호에 사용될 수 있다. 또한, 이는 특히 목재 또는 식물의 뿌리에서 발생하는 유해 진균을 방제하는데 적합하다.

[0206] 본 발명에 따른 공-결정 및 조성물은 다양한 재배 식물, 예컨대 곡류, 예를 들어 밀, 호밀, 보리, 트리티케일, 귀리 또는 벼; 비트, 예를 들어 사탕무 또는 사료용 비트; 과실류, 예컨대 이과류, 핵과류 또는 장과류, 예를 들어 사과, 배, 자두, 복숭아, 아몬드, 체리, 딸기, 라즈베리, 블랙베리 또는 구스베리; 콩과 식물, 예컨대 렌틸, 완두콩, 알팔파 또는 대두; 오일 식물, 예컨대 평지, 겨자, 올리브, 해바라기, 코코넛, 코코아 콩, 피마자 오일 식물, 기름 야자, 땅콩 또는 대두; 박과류, 예컨대 스쿼시, 오이 또는 멜론; 섬유 식물, 예컨대 목화, 아마, 대마 또는 황마; 감귤류, 예컨대 오렌지, 레몬, 그레이프프루트 또는 만다린; 채소, 예컨대 시금치, 상추, 아스파라거스, 양배추, 당근, 양파, 토마토, 감자, 조롱박 또는 파프리카; 녹나무과 식물, 예컨대 아보카도, 시나몬 또는 캄포르; 에너지 및 원료 식물, 예컨대 옥수수, 대두, 평지, 사탕수수 또는 기름 야자; 옥수수; 담배; 견과; 커피; 차; 바나나; 덩굴류 (생식용 포도 및 포도 주스용 포도 덩굴); 흙; 잔디; 노린재 나무 (또한, 스테비아로 불림); 천연 고무 식물 또는 관상 및 산림 식물, 예컨대 꽃, 관목, 활엽수 또는 상록수, 예를 들어 침엽수; 및 식물 번식 재료, 예컨대 종자, 및 이들 식물의 작물 물질 상에서의 다수의 식물병원성 진균의 방제에 특히 중요하다.

[0207] 바람직하게는, 공-결정 및 그의 조성물은 각각 밭 작물, 예컨대 감자, 사탕무, 담배, 밀, 호밀, 보리, 귀리, 벼, 옥수수, 목화, 대두, 평지, 콩과식물, 해바라기, 커피 또는 사탕수수; 과실류; 덩굴류; 관상식물; 또는 채소, 예컨대 오이, 토마토, 콩 또는 스쿼시 상에서의 다수의 진균을 방제하는데 사용된다.

[0208] 용어 "식물 번식 재료"는 식물의 증식에 사용될 수 있는, 식물의 모든 생식부, 예컨대 종자 및 영양 식물 재료, 예컨대 삽목 및 괴경 (예를 들어, 감자)을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 이는 종자, 뿌리, 과실, 괴경, 구근, 근경, 싹, 순, 및 발아 후 또는 토양으로부터의 출아 후 이식되는 묘목 및 어린 식물을 비롯한 식물의 다른 부분을 포함한다. 이들 어린 식물은 또한, 침지 또는 주입에 의한 전체 또는 부분 처리에 의해 이식 전에 보호될 수 있다.

[0209] 바람직하게는, 공-결정 및 그의 조성물 각각을 사용한 식물 번식 재료의 처리는 곡류, 예컨대 밀, 호밀, 보리 및 귀리; 벼, 옥수수, 목화 및 대두 상에서의 다수의 진균을 방제하는데 사용된다.

[0210] 용어 "재배 식물"은 시판 중이거나 개발 중인 농업 생명공학 산물을 포함하나 이에 제한되는 것은 아닌, 육종, 돌연변이유발 또는 유전공학에 의해 변형된 식물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다 ([http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri\\_products.asp](http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri_products.asp) 참조). 유전자 변형 식물은, 천연 환경 하에 교배, 돌연변이 또는 천연 재조합에 의해 용이하게 획득될 수 없는, 유전 물질이 재조합 DNA 기술의 이용에 의해 변형된 식물이다. 전형적으로, 하나 이상의 유전자는 식물의 특정 특성을 개선하기 위해 유전자 변형 식물의 유전 물질에 통합된다. 이러한 유전자 변형은 또한 예를 들어 글리코실화 또는 중합체 부가에 의한 단백질(들), 올리고- 또는 폴리펩티드의 표적화된 번역후 변형, 예컨대 프레닐화, 아세틸화 또는 파르네실화 모이어티 또는 PEG 모이어티를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0211] 공-결정 및 그의 조성물은 각각 하기 식물 질병을 방제하는데 특히 적합하다:

[0212] 알부고(*Albugo*) 종 (흰녹병) [관상식물, 채소 (예를 들어, 에이. 칸디다(*A. candida*)) 및 해바라기 (예를 들어, 에이. 트라고포고니스(*A. tragopogonis*))]; 알테르나리아(*Alternaria*) 종 (알테르나리아 점무늬병) [채소, 평지 (에이. 브라시콜라(*A. brassicola*)) 또는 브라시카에(*brassicae*)), 사탕무 (에이. 테누이스(*A. tenuis*)), 과실류, 벼, 대두, 감자 (예를 들어, 에이. 솔라니(*A. solani*)) 또는 에이. 알테르나타(*A. alternata*)), 토마토 (예를 들어, 에이. 솔라니 또는 에이. 알테르나타) 및 밀]; 아파노미세스(*Aphanomyces*) 종 [사탕무 및 채소]; 아스코키타(*Ascochyta*) 종 [곡류 및 채소, 예를 들어, 에이. 트리티시(*A. tritici*) (탄저병) [밀] 및 에이. 호르데이(*A. hordei*) [보리]; 비폴라리스(*Bipolaris*) 및 드레크슬레라(*Drechslera*) 종 (완전세대: 코클리오폴루스(*Cochliobolus*) 종), 예를 들어 남부 잎마름병 (디. 마이디스(*D. maydis*)) 또는 북부 잎마름병 (비. 제이콜라(*B. zeicola*)) [옥수수], 예를 들어, 점무늬병 (비. 소로키니아나(*B. sorokiniana*)) [곡류] 및 예를 들어 비. 오리자에(*B. oryzae*) [벼 및 잔디]; 블루메리아(*Blumeria*) (이전 명칭: 에리시페(*Erysiphe*)) 그라미니스(*graminis*) (흰가루병) [곡류 (예를 들어, 밀 또는 보리)]; 보트리티스 시네레아(*Botrytis cinerea*)

(완전세대: 보트리오티니아 폭켈리아나(*Botryotinia fuckeliana*): 잿빛곰팡이병) [과실류 및 장과류 (예를 들어, 딸기), 채소 (특히, 상추, 당근, 셀러리 및 양배추), 평지, 꽃, 덩굴, 산림 식물 및 밀]; 브레미아 락투카에(*Bremia lactucae*) (노균병) [상추]; 세라토시스티스(*Ceratocystis*) (이명: 오피오스토마(*Ophiostoma*)) 종 (썩음병 또는 시들음병) [활엽수 및 상록수], 예를 들어, 씨. 울미(*C. ulmi*) (네덜란드 느릅나무병) [느릅나무]; 세르코스포라(*Cercospora*) 종 (세르코스포라 점무늬병) [옥수수 (예를 들어, 회색 점무늬병: 씨. 제아에마이디스(*C. zea-maydis*)), 벼, 사탕무 (예를 들어, 씨. 베티콜라(*C. beticola*)), 사탕수수, 채소, 커피, 대두 (예를 들어, 씨. 소지나(*C. sojae*) 또는 씨. 키쿠키이(*C. kikuchii*)) 및 벼]; 클라도스포리움(*Cladosporium*) 종 [토마토 (예를 들어, 씨. 풀뚨(*C. fulvum*): 잎곰팡이병) 및 곡류], 예를 들어, 씨. 헤르바룸(*C. herbarum*) (검은이삭병) [밀]; 클라비셉스 푸르푸레아(*Claviceps purpurea*) (맥각병) [곡류]; 코클리오볼루스 (불완전세대: 비폴라리스의 헬민토스포리움(*Helminthosporium*)) 종 (점무늬병) [옥수수 (씨. 카르보눔(*C. carbonum*)), 곡류 (예를 들어, 씨. 사티부스(*C. sativus*), 불완전세대: 비. 소로키니아나) 및 벼 (예를 들어, 씨. 미야베아누스(*C. miyabeanus*), 불완전세대: 에이치. 오리자에(*H. oryzae*))]; 콜레토티리움(*Colletotrichum*) (완전세대: 글로메렐라(*Glomerella*)) 종 (탄저병) [목화 (예를 들어, 씨. 고시피이(*C. gossypii*)), 옥수수 (예를 들어, 씨. 그라미니콜라(*C. graminicola*): 탄저병 줄기썩음병), 장과류, 감자 (예를 들어, 씨. 콕코데스(*C. coccodes*): 흑점병), 콩 (예를 들어, 씨. 린데무티아눔(*C. lindemuthianum*)) 및 대두 (예를 들어, 씨. 트룬카툼(*C. truncatum*) 또는 씨. 글로에오스포리오이데스(*C. gloeosporioides*))]; 코르티시움(*Corticium*) 종, 예를 들어, 씨. 사사키이(*C. sasakii*) (잎집무늬마름병) [벼]; 코리네스포라 카시이콜라(*Corynespora cassicola*) (점무늬병) [대두 및 관상식물]; 사이클로코니움(*Cycloconium*) 종, 예를 들어, 씨. 올레아기눔(*C. oleaginum*) [올리브 나무]; 실린드로카르폰(*Cylindrocarpon*) 종 (예를 들어, 과수 동고병 또는 어린 덩굴 쇠약, 완전세대: 넥트리아(*Nectria*) 또는 네오넥트리아(*Neonectria*) 종) [과실류, 덩굴류 (예를 들어, 씨. 리리오펜드리(*C. liriodendri*), 완전세대: 네오넥트리아 리리오펜드리(*Neonectria liriodendri*): 검은뿌리병) 및 관상식물]; 데마토포라(*Dematophora*) (완전세대: 로셀리니아(*Rosellinia*)) 네카트릭스(*necatrix*) (뿌리썩음병 및 줄기썩음병) [대두]; 디아포르테(*Diaporthe*) 종, 예를 들어, 디. 파세올로룸(*D. phaseolorum*) (모잘록병) [대두]; 드레크슬레라 (이명: 헬민토스포리움, 완전세대: 피레노포라(*Pyrenophora*)) 종 [옥수수, 곡류, 예컨대 보리 (예를 들어, 디. 테레스(*D. teres*), 그물무늬병) 및 밀 (예를 들어, 디. 트리티시-레펜티스(*D. tritici-repentis*): 황갈색점무늬병), 벼 및 잔디]; 에스카(*Esca*) (가지마름병, 줄증) [덩굴류] (포르미티포리아(*Formitiporia*) (이명: 펠리누스(*Phellinus*)) 푼크타타(*punctata*), 에프. 메디테라네아(*F. mediterranea*), 파에오모니엘라 클라미도스포라(*Phaeomoniella chlamydospora*) (이전 명칭: 파에오아크레모니움 클라미도스포룸(*Phaeoacremonium chlamydosporum*)), 파에오아크레모니움 알레오필룸(*Phaeoacremonium aleophilum*) 및/또는 보트리오프라에리아 오부투사(*Botryosphaeria obtusa*)에 의해 유발됨); 엘시노에(*Elsinoe*) 종 [인과류 (이. 피리(*E. pyri*)), 장과류 (이. 베네타(*E. veneta*): 탄저병) 및 덩굴류 (이. 암펠리나(*E. ampelina*): 탄저병)]; 엔틸로마 오리자에(*Entyloma oryzae*) (잎감부기병) [벼]; 에피코크쿰(*Epicoccum*) 종 (검은곰팡이병) [밀]; 에리시페 종 (흰가루병) [사탕무 (이. 베타에(*E. betae*)), 채소 (예를 들어, 이. 피시(*E. pisi*)), 예컨대 조롱박 (예를 들어, 이. 시코라세아룸(*E. cichoracearum*)), 양배추, 평지 (예를 들어, 이. 크루시페라룸(*E. cruciferarum*))]; 유티파 라타(*Eutypa lata*) (유티파 동고병 또는 가지마름병, 불완전세대: 시토스포리나 라타(*Cytosporina lata*), 이명: 리베르텔라 블레파리스(*Libertella blepharis*)) [과실류, 덩굴류 및 관상용 나무]; 엑세로힐룸(*Exserohilum*) (이명: 헬민토스포리움) 종 [옥수수 (예를 들어, 이. 투르시쿰(*E. turcicum*))]; 푸사리움(*Fusarium*) (완전세대: 지베렐라(*Gibberella*)) 종 (시들음병, 뿌리썩음병 또는 줄기썩음병) [다양한 식물], 예컨대 에프. 그라미네아룸(*F. graminearum*) 또는 에프. 쿨모룸(*F. culmorum*) (뿌리썩음병, 흑성병 또는 이삭마름병) [곡류 (예를 들어, 밀 또는 보리)], 에프. 옥시스포룸(*F. oxysporum*) [토마토], 에프. 솔라니(*F. solani*) [대두] 및 에프. 베르티실리오이데스(*F. verticillioides*) [옥수수]; 가에우만노미세스 그라미니스(*Gaeumannomyces graminis*) (입고병) [곡류 (예를 들어, 밀 또는 보리) 및 옥수수]; 지베렐라 종 [곡류 (예를 들어, 지. 제아에(*G. zea*)) 및 벼 (예를 들어, 지. 푸지쿠로이(*G. fujikuroi*): 키다리병)]; 글로메렐라 신굴라타(*Glomerella cingulata*) [덩굴류, 인과류 및 기타 식물] 및 지. 고시피이(*G. gossypii*) [목화]; 그레인스테이닝 콤플렉스 [벼]; 구이그나르디아 비드웰리이(*Guignardia bidwellii*) (검은썩음병) [덩굴류]; 짐노스포랑기움(*Gymnosporangium*) 종 [장미과 식물 및 주니퍼], 예를 들어, 지. 사비나에(*G. sabinae*) (녹병) [배]; 헬민토스포리움 종 (이명: 드레크슬레라, 완전세대: 코클리오볼루스) [옥수수, 곡류 및 벼]; 헤밀레이아(*Hemileia*) 종, 예를 들어, 에이치. 바스타트릭스(*H. vastatrix*) (커피잎녹병) [커피]; 이사리오프시스 클라비스포라(*Isariopsis clavispora*) (이명: 클라도스포리움 비티스(*Cladosporium vitis*)) [덩굴류]; 마크로포미나 파세올리나(*Macrophomina phaseolina*) (이명: 파세올리(*phaseoli*)) (뿌리썩음병 및 줄기썩음병) [대두 및 목화]; 미크로도키움(*Microdochium*) (이명: 푸사리움) 니발레(*nivale*) (분홍설부병) [곡류 (예를 들어, 밀 또는 보리)];

미크로스파에라 디푸사(*Microsphaera diffusa*) (흰가루병) [대두]; 모닐리니아(*Monilinia*) 종, 예를 들어, 엠. 락사(*M. laxa*), 엠. 프루티콜라(*M. fructicola*) 및 엠. 프루티게나(*M. fructigena*) (꽃 및 잔가지마름병, 갈색 썩음병) [핵과류 및 다른 장미과 식물]; 미코스파에렐라(*Mycosphaerella*) 종 [곡류, 바나나, 장과류 및 땅콩], 예컨대 예를 들어 엠. 그라미니콜라(*M. graminicola*) (불완전세대: 세프트로리아 트리티씨(*Septoria tritici*), 세프트로리아 무늬병) [밀] 또는 엠. 피지엔시스(*M. fijiensis*) (검은시가토카병) [바나나]; 페로노스포라(*Peronospora*) 종 (노균병) [양배추 (예를 들어, 피. 브라시카에(*P. brassicae*)), 평지 (예를 들어, 피. 파라시티카(*P. parasitica*)), 양파 (예를 들어, 피. 데스트루토르(*P. destructor*)), 담배 (예를 들어, 피. 타바시나(*P. tabacina*)) 및 대두 (예를 들어, 피. 만슈리카(*P. manshurica*))]; 파코프소라 파키리지(*Phakopsora pachyrhizi*) 및 피. 메이보미아에(*P. meibomiae*) (대두녹병) [대두]; 피알로포라(*Phialophora*) 종 [예를 들어, 덩굴류 (예를 들어, 피. 트라케이필라(*P. tracheiphila*) 및 피. 테트라스포라(*P. tetraspora*)) 및 대두 (예를 들어, 피. 그레가타(*P. gregata*): 줄기썩음병)]; 포마 린감(*Phoma lingam*) (뿌리썩음병 및 줄기썩음병) [평지 및 양배추] 및 피. 베타에(*P. betae*) (뿌리썩음병, 점무늬병 및 모잘록병) [사탕무]; 포모프시스(*Phomopsis*) 종 [해바라기, 덩굴류 (예를 들어, 피. 비티콜라(*P. viticola*): 만할병) 및 대두 (예를 들어, 줄기썩음병: 피. 파세올리(*P. phaseoli*), 완전세대: 디아포르테 파세올로룸(*Diaporthe phaseolorum*))]; 피소테르마 마이디스(*Physoderma maydis*) (갈색점무늬병) [옥수수]; 피토프토라(*Phytophthora*) 종 (시들음병, 뿌리, 잎, 과일 및 줄기썩음병) [다양한 식물, 예컨대 파프리카 및 조롱박 (예를 들어, 피. 카프시시(*P. capsici*)), 대두 (예를 들어, 피. 메가스페르마(*P. megasperma*), 이명: 피. 소자에(*P. sojae*)), 감자 및 토마토 (예를 들어, 피. 인페스탄스(*P. infestans*): 역병) 및 활엽수 (예를 들어, 피. 라모룸(*P. ramorum*): 오크 급사병)]; 플라스모디오포라 브라시카에(*Plasmiodiophora brassicae*) (뿌리혹병) [양배추, 평지, 무 및 기타 식물]; 플라스모파라(*Plasmopara*) 종, 예를 들어, 피. 비티콜라(*P. viticola*) (포도 덩굴 노균병) [덩굴류] 및 피. 할스테디이(*P. halstedii*) [해바라기]; 포도스파에라(*Podosphaera*) 종 (흰가루병) [장미과 식물, 홉, 인과류 및 장과류], 예를 들어, 피. 류코트리카(*P. leucotricha*) [사과]; 폴리믹사(*Polymyxa*) 종 [예를 들어, 곡류, 예컨대 보리 및 밀 (피. 그라미니스(*P. graminis*)) 및 사탕무 (피. 베타에(*P. betae*))] 및 이로 인해 전달되는 바이러스성 질병; 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이테스(*Pseudocercospora herpotrichoides*) (눈무늬병, 완전세대: 타페시아 알룬다에(*Tapesia yellundae*)) [곡류, 예를 들어, 밀 또는 보리]; 슈도페로노스포라(*Pseudoperonospora*) (노균병) [다양한 식물], 예를 들어, 피. 쿠벤시스(*P. cubensis*) [조롱박] 또는 피. 휴밀리(*P. humili*) [홉]; 슈도페지쿨라 트라케이필라(*Pseudopezizicola tracheiphila*) (레드 파이어 질병 또는 '로트브레너(rotbrenner)', 불완전세대: 피알로포라(*Phialophora*)) [덩굴류]; 푸시니아(*Puccinia*) 종 (녹병) [다양한 식물], 예를 들어, 피. 트리티시나(*P. triticina*) (갈녹병 또는 잎녹병), 피. 스트리이포르미스(*P. striiformis*) (줄녹병 또는 황녹병), 피. 호르데이(*P. hordei*) (좁녹병)), 피. 그라미니스(*P. graminis*) (줄기녹병 또는 검은녹병) 또는 피. 레콘디타(*P. recondita*) (갈녹병 또는 잎녹병) [곡류, 예컨대 예를 들어, 밀, 보리 또는 호밀], 피. 쿠에니이(*P. kuehni*) (오렌지녹병) [사탕수수] 및 피. 아스파라기(*P. asparagi*) [아스파라거스]; 피레노포라(*Pyrenophora*) (불완전세대: 드레크슬레라 트리티시-레펜티스(*tritici-repentis*)) (황갈색점무늬병) [밀] 또는 피. 테레스(*P. teres*) (그물무늬병) [보리]; 피리쿨라리아(*Pyricularia*) 종, 예를 들어, 피. 오리자에(*P. oryzae*) (완전세대: 마그나포르테 그리세아(*Magnaporthe grisea*), 벼 도열병) [벼] 및 피. 그리세아(*P. grisea*) [잔디 및 곡류]; 피티움(*Pythium*) 종 (모잘록병) [잔디, 벼, 옥수수, 밀, 목화, 평지, 해바라기, 대두, 사탕무, 채소 및 다양한 기타 식물 (예를 들어, 피. 울티움(*P. ultimum*) 또는 피. 아파니테르마툼(*P. aphanidermatum*))]; 라물라리아(*Ramularia*) 종, 예를 들어, 알. 콜로-시그니(*R. collo-cygni*) (라물라리아 점무늬병, 생리학적 점무늬병) [보리] 및 알. 베티콜라(*R. beticola*) [사탕무]; 리족토니아(*Rhizoctonia*) 종 [목화, 벼, 감자, 잔디, 옥수수, 평지, 감자, 사탕무, 채소 및 다양한 기타 식물], 예를 들어, 알. 솔라니(*R. solani*) (뿌리썩음병 및 줄기썩음병) [대두], 알. 솔라니 (잎집무늬마름병) [벼] 또는 알. 세레알리스(*R. cerealis*) (리족토니아 봄마름병) [밀 또는 보리]; 리조푸스 스톨로니페르(*Rhizopus stolonifer*) (검은곰팡이병, 무름병) [딸기, 당근, 양배추, 덩굴류 및 토마토]; 린코스포리움 세칼리스(*Rhynchosporium secalis*) (갈색잎마름병) [보리, 호밀 및 트리티케일]; 사로클라디움 오리자에(*Sarocladium oryzae*) 및 에스. 아테누아툼(*S. attenuatum*) (잎집썩음병) [벼]; 스클레로티니아(*Sclerotinia*) 종 (줄기썩음병 또는 흰곰팡이병) [채소 및 재배지 작물, 예컨대 평지, 해바라기 (예를 들어, 에스. 스클레로티오룸(*S. sclerotiorum*)) 및 대두 (예를 들어, 에스. 롤프시이(*S. rolfsii*) 또는 에스. 스클레로티오룸(*S. sclerotiorum*))]; 세프트로리아(*Septoria*) 종 [다양한 식물], 예를 들어, 에스. 글리시네스(*S. glycines*) (갈색점무늬병) [대두], 에스. 트리티시(*S. tritici*) (세프트로리아 무늬병) [밀] 및 에스. (S.) (이명: 스타고노스포라(*Stagonospora*)) 노도룸(*nodorum*) (스타고노스포라 무늬병) [곡류]; 운시놀라(*Uncinula*) (이명: 에리시페) 네카토르(*necator*) (흰가루병, 불완전세대: 오이디움 투케리(*Oidium tuckeri*)) [덩굴류]; 세토스파에리아(*Setosphaeria*) 종 (잎마름병)

[옥수수 (예를 들어, 에스. 투르시쿰(*S. turcicum*), 이명: 헬민토스포리움 투르시쿰(*Helminthosporium turcicum*)) 및 잔디]; 스파셀로테카(*Sphacelotheca*) 종 (감부기병) [옥수수 (예를 들어, 에스. 레일리아나(*S. reiliana*): 이삭감부기병), 수수 및 사탕수수]; 스파에로테카 폴리기네아(*Sphaerotheca fuliginea*) (흰가루병) [조롱박]; 스폰고스포라 수브테라네아(*Spongospora subterranea*) (가루더렁이병) [감자] 및 이로 인해 전달되는 바이러스성 질병; 스타고노스포라(*Stagonospora*) 종 [곡류], 예를 들어, 에스. 노도룸(*S. nodorum*) (스타고노스포라 무늬병, 완전세대: 렙토스파에리아(*Leptosphaeria*) [이명: 파에오스파에리아(*Phaeosphaeria*)] 노도룸) [밀]; 신키트리움 엔도비오티쿰(*Synchytrium endobioticum*) [감자] (감자 사마귀병); 타프리카나(*Taphrina*) 종, 예를 들어, 티. 데포르만스(*T. deformans*) (잎말림병) [복숭아] 및 티. 프루니(*T. pruni*) (자두 주머니병)) [자두]; 티엘라비오프시스(*Thielaviopsis*) 종 (검은뿌리썩음병) [담배, 인과류, 채소, 대두 및 목화], 예를 들어, 티. 바시콜라(*T. basicola*) (이명: 칼라라 엘레간스(*Chalara elegans*)); 틸레티아(*Tilletia*) 종 (감부기병 또는 비린감부기병) [곡류], 예컨대 예를 들어, 티. 트리티시(*T. tritici*) (이명: 티. 카리에스(*T. caries*), 밀 감부기병) 및 티. 콘트로베르사(*T. controversa*) (난쟁이감부기병) [밀]; 티폴라 인카르나타(*Typhula incarnata*) (회색설부병) [보리 또는 밀]; 우로시스티스(*Urocystis*) 종, 예를 들어, 유. 오쿨타(*U. occulta*) (줄기감부기병) [호밀]; 우로미세스(*Uromyces*) 종 (녹병) [채소, 예컨대 콩 (예를 들어, 유. 아펜디쿨라투스(*U. appendiculatus*), 이명: 유. 파세올리(*U. phaseoli*)) 및 사탕무 (예를 들어, 유. 베타에(*U. betae*))]; 우스틸라고(*Ustilago*) 종 (겉감부기병) [곡류 (예를 들어, 유. 누다(*U. nuda*) 및 유. 아바에나에(*U. avenae*)), 옥수수 (예를 들어, 유. 마이디스(*U. maydis*): 옥수수감부기병) 및 사탕수수]; 벤투리아(*Venturia*) 종 (흑성병) [사과 (예를 들어, 브이. 이나에쿠알리스(*V. inaequalis*)) 및 배]; 및 베르티실리움(*Verticillium*) 종 (시들음병) [다양한 식물, 예컨대 과실류 및 관상식물, 덩굴류, 장과류, 채소 및 재배지 작물], 예를 들어, 브이. 달리아에(*V. dahliae*) [딸기, 평지, 감자 및 토마토].

[0213] 또한, 공-결정 및 그의 조성물은 각각 저장된 산물 또는 수확물의 보호 및 재료의 보호에서 유해 진균을 방제하는데 적합하다. 용어 "재료의 보호"는 기술 재료 및 무생물, 예컨대 접착제, 풀, 목재, 종이 및 페이퍼보드, 텍스타일, 가죽, 페인트 분산액, 플라스틱, 냉각 윤활제, 섬유 또는 직물을 유해 미생물, 예컨대 진균 및 박테리아에 의한 침입 및 파괴에 대해 보호하는 것을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 목재 및 기타 재료의 보호와 관련하여, 하기 유해 진균이 특히 주목된다: 아스코미세테스, 예컨대 오피오스토마 종, 세라토시스티스 종, 아우레오바시디움 플루란스, 스크레로포마(*Sclerophoma*) 종, 카에토미움(*Chaetomium*) 종, 휴미콜라(*Humicola*) 종, 페트리엘라(*Petriella*) 종, 트리쿠루스(*Trichurus*) 종; 바시디오미세테스, 예컨대 코니오포라(*Coniophora*) 종, 코리올루스(*Coriolus*) 종, 글로에오펠룸(*Gloeophyllum*) 종, 렌티누스(*Lentinus*) 종, 플레우로투스(*Pleurotus*) 종, 포리아(*Poria*) 종, 세르풀라(*Serpula*) 종 및 티로미세스(*Tyromyces*) 종, 듀테로미세테스, 예컨대 아스페르길루스(*Aspergillus*) 종, 클라도스포리움 종, 페니실리움(*Penicillium*) 종, 트리코르마(*Trichorma*) 종, 알테르나리아 종, 파에실로미세스(*Paecilomyces*) 종 및 지고미세테스, 예컨대 뮤코르(*Mucor*) 종, 및 또한 저장된 산물 및 수확물의 보호에서, 하기 효모 진균이 주목할 만하다: 칸디다(*Candida*) 종 및 사카로미세스 세레비사에(*Saccharomyces cerevisiae*).

[0214] 공-결정 및 그의 조성물은 각각 식물 건강을 개선하는데 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 식물, 그의 증식 재료 및/또는 식물이 성장하거나 성장할 장소를 유효량의 공-결정 및 그의 조성물 각각으로 처리함으로써 식물 건강을 개선하는 방법에 관한 것이다.

[0215] 용어 "식물 건강"은 수확량 (예를 들어, 가치있는 성분의 증가된 바이오매스 및/또는 증가된 함량), 식물 활력 (예를 들어, 개선된 식물 성장 및/또는 보다 녹색인 잎 ("녹색화 효과")), 품질 (예를 들어, 특정 성분의 개선된 함량 또는 조성), 및 비생물 및/또는 생물 스트레스에 대한 저항성과 같은, 단독의 또는 서로 조합된 몇몇 지표에 의해 결정되는 식물 및/또는 그의 산물의 상태를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 식물 건강 상태에 대한 상기 확인된 지표는 상호의존적일 수 있거나 또는 서로로부터 생성될 수 있다.

[0216] 공-결정은 진균, 또는 진균 공격으로부터 보호할 식물, 식물 번식 재료, 예컨대 종자, 토양, 표면, 재료 또는 장소를 살진균 유효량의 활성 물질로 처리함으로써 그 자체로 또는 조성물의 형태로 사용된다. 적용은 진균에 의한 식물, 식물 번식 재료, 예컨대 종자, 토양, 표면, 재료 또는 공간의 감염 이전 및 이후 둘 다에 수행될 수 있다. 식물 번식 재료는 하나 이상의 화합물 I을 포함하는 공-결정 그 자체로 또는 조성물로, 식물 또는 이식 시에 또는 그 이전에 예방적으로 처리될 수 있다.

[0217] 분석:

[0218] X선 분말 회절측정법 (XRPD):

- [0219] 다양한 고체 변형체 (시프로디닐 및 디티아논의 공-결정, 형태 I의 디티아논 및 형태 A의 시프로디닐)를 확인하는데 사용된 X선 분말 회절도 (XRPD)는 20°C에서 Cu-K $\alpha$  방사선을 사용하여 0,0167°C의 증분으로  $2\theta = 3^\circ - 35^\circ$  범위에서의 반사 기하학을 패널리티컬 엑스퍼트 프로(Panalytical X'Pert Pro) 회절계 (제조업체: 패널리티컬 (Panalytical))를 사용하여 기록하였다. 단색기는 적용하지 않았다. 제로 배경 샘플 홀더 및 10 내지 30 mg의 샘플 양을 각각 측정에 사용하였다. 기록된  $2\theta$  값을 사용하여 명시된 면간격  $d$ 를 계산하였다. 특징적인 회절선을 표 1에 제시하였다. 도 1에서, 피크 강도 ( $y$ -축: 선형 강도 카운트)를  $2\theta$  각 ( $x$ -축:  $^\circ 2\theta$ )에 대하여 플롯팅하였다.
- [0220] 공-결정의 열 분석
- [0221] DSC-측정은 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) DSC 25 기기를 사용하여 수행하였다. 개방 알루미늄 팬을 사용하였고, 측정은 질소 흐름 하에 5°C/분의 가열 속도 및 5 내지 10 mg의 샘플 중량으로 수행하였다.
- [0222] TG/DTA 측정은 세이코(Seiko) TG/DTA 7200 기기 상에서 수행하였다. 개방 알루미늄 팬을 사용하였고, 측정은 질소 흐름 하에 5°C/분의 가열 속도 및 5 내지 10 mg의 샘플 중량으로 수행하였다.
- [0223] 하기 실시예 및 도면은 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.
- [0224] 도 1: 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정의 분말 X선 회절도.
- [0225] 도 2: 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정의 시차 주사 열량측정법-트레이스.
- [0226] 도 3: 시프로디닐 및 디티아논의 공-결정의 TG/DTA 트레이스.
- [0227] 실시예 1: 용매 점적 분쇄를 통한 공-결정의 제조
- [0228] 공-결정을 하기와 같이 제조하였다. 디티아논 (852 mg) 및 시프로디닐 (645 mg)을 소형 실험실 규모 볼 밀에서 에탄올 5방울과 혼합하였다. 혼합물을 20 Hz의 주파수로 30분 밀링하였다. 공-결정은 암갈색 내지 흑색빛이었다. 공-결정을 PXRD, DSC 및 TG/DTA를 사용하여 분석하였다. 결과를 도 1, 2 및 3에 제시하였다.
- [0229] 실시예 2: 2종의 개별 예비혼합물을 제조하였다.
- [0230] 예비혼합물 A:
- [0231] 35 g 1,2-프로필렌글리콜, 10 g 소프로포르(Soprophor) BSU, 15 g 플루로닉(Pluronic) PE 10500, 5 g 아트플러스(Atplus) 245, 1 g 액티시드(Acticide) MBS 및 125 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 수득될 때까지 교반 하에 균질화시킬 수 있었다. 300 g 시프로디닐을 이 용액에 첨가할 수 있었다. 생성된 현탁액을 유리-비드 밀 상에서 밀링하여 약  $60\% < 2 \mu\text{m}$ 의 입자 크기 분포 (PSD)를 수득할 수 있었다.
- [0232] 예비혼합물 B:
- [0233] 35 g 1,2-프로필렌글리콜, 10 g 소프로포르 BSU, 15 g 플루로닉 PE 10500, 5 g 아트플러스 245, 1 g 액티시드 MBS 및 125 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 수득될 때까지 교반 하에 균질화시킬 수 있었다. 300 g 디티아논을 이 용액에 첨가할 수 있었다. 생성된 현탁액을 유리-비드 밀 상에서 밀링하여 약  $60\% < 2 \mu\text{m}$ 의 PSD를 수득할 수 있었다.
- [0234] 2종의 예비혼합물 A 및 B를 함께 50°C에서 교반 하에 하나의 비이커 내에서 혼합할 수 있었다. 약 1시간 내지 최대로 12시간 이내에 공-결정의 형성 후에, 현탁액을 20°C로 냉각시킨 후, 유리-비드 밀 상에서 밀링하여 약  $60\% < 2 \mu\text{m}$ 의 PSD를 수득할 것이었다.
- [0235] 실시예 3:
- [0236] 예비혼합물 A 및 B를 승온의 비드-밀 상에 연속적으로 통과시킬 수 있었다. 약 1시간 내지 최대로 12시간 이내에 공-결정의 형성 후에, 밀을 20°C로 냉각시킬 수 있었고, 밀링을 약  $60\% < 2 \mu\text{m}$ 의 PSD가 달성될 때까지 연장하였다.
- [0237] 실시예 4:
- [0238] 70 g 1,2-프로필렌글리콜, 20 g 소프로포르 BSU, 30 g 플루로닉 PE 10500, 10 g 아트플러스 245, 2 g 액티시드 MBS 및 250 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 수득될 때까지 교반 하에 균질화시킬 수 있었다. 300 g 시프로디닐을 이 용액에 첨가할 수 있었다. 생성된 현탁액을 유리-비드 밀 상에서 밀링하여  $80\% < 2 \mu\text{m}$ 의 입자 크기 분포를 수득할 수 있었다. 상기 현탁액 예비혼합물에 300 g 디티아논을 교반 하에 첨가할 수 있었다. 그

후에, 혼합물을 적어도 1시간 동안 50℃에서 가열할 수 있었다. 20℃ 미만으로 냉각시킨 후, 이를 비드 밀 상에서 밀링하여 약 60% < 2 μm의 PSD를 획득할 수 있었다.

[0239] 실시예 5:

[0240] 70 g 1,2-프로필렌글리콜, 20 g 소프로포르 BSU, 30 g 플루로닉 PE 10500, 10 g 아트플러스 245, 2 g 액티시드 MBS 및 250 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 획득될 때까지 교반 하에 균질화시킬 수 있었다. 300 g 디티아논을 이 용액에 첨가할 수 있었다. 생성된 현탁액을 유리-비드 밀 상에서 밀링하여 약 80% < 2 μm의 PSD를 획득할 수 있었다. 상기 현탁액 예비혼합물에 300 g 시프로디닐을 교반 하에 첨가할 수 있었다. 그 후에, 혼합물을 1시간 동안 50℃에서 가열할 수 있었다. 20℃ 미만으로 냉각시킨 후, 이를 비드 밀 상에서 밀링하여 약 60% < 2 μm의 PSD를 획득할 수 있었다.

[0241] 실시예 6:

[0242] 디티아논 및 시프로디닐을 적합한 분산제 및 유화제와 함께 미네랄 또는 식물 기체 오일 (예컨대, 화이트 오일, 베이올(Bayol) 85, 해바라기 오일, 평지씨 오일, 옥수수 오일, 또한 메틸올레에이트) 중에 현탁시킬 수 있었다. OD (오일 분산액) 예비혼합물을 적어도 약 1시간 동안 50℃에서 교반 하에 가열할 수 있었다. 이어서, 예비혼합물을 냉각시키고, 비드 밀 상에서 분쇄하여 약 60% < 2 μm의 PSD를 획득할 수 있었다.

[0243] 실시예 7:

[0244] DMSO, 아세토니트릴, DMF 또는 아세톤과 같은 극성 용매 중 296.3 g 디티아논 및 199.4 g 시프로디닐의 용액을 제조할 수 있었다. 용액을 혼합하였고, 각각의 용매를 증발시켜 공-결정을 획득할 수 있었다. 이들을 제제 첨가제를 포함한 물 중에 현탁시키고 (현탁액 농축물과 동일함), PUC 밀 상에서 첫번째 예비-분쇄한 후, 비드 밀 상에서 미세하게 분쇄하여 약 60% < 2 μm의 PSD를 달성할 수 있었다.

[0245] 실시예 8:

[0246] 시프로디닐 및 디티아논의 현탁액 예비혼합물을 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조할 수 있었다. 이어서, 이 예비혼합물을 비드 밀 상에서 구동하여 약 60% < 2 μm의 PSD를 획득할 수 있었다. 이어서, 생성된 현탁액을 분무 건조시켜 WDG 제제를 획득할 수 있었다.

[0247] 실시예 9:

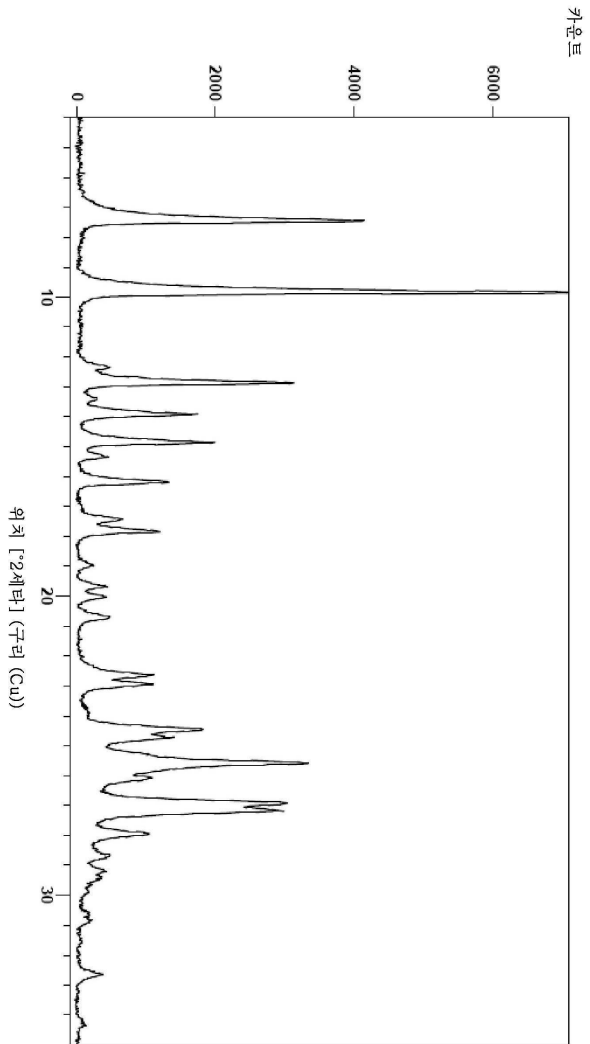
[0248] 70 g 1,2-프로필렌글리콜, 20 g 소프로포르 BSU, 30 g 플루로닉 PE 10500, 10 g 루텐솔(Lutensol) T0 65, 2 g 액티시드 MBS 및 250 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 획득될 때까지 교반 하에 균질화시켰다. 254.3 g 시프로디닐 TGAI (98.3%) 및 255.4 g 디티아논 TGAI (97.3%)를 이 용액에 첨가하였다. 생성된 현탁액을 1시간 동안 교반 하에 45℃에서 가열하였다. 현탁액은 그의 색이 갈색에서 암청색으로 변하였고, 20℃ 미만으로 냉각시킨 후, 이를 유리 비드 밀 상에서 밀링하여 80% < 2 μm의 PSD를 획득하였다. 생성된 현탁액은 저점도를 가졌고, 물 중에 미세하게 분산시켜 식물 보호 작용제로서의 적용에 적절한 분무 액체를 획득하였다.

[0249] 비교 실시예:

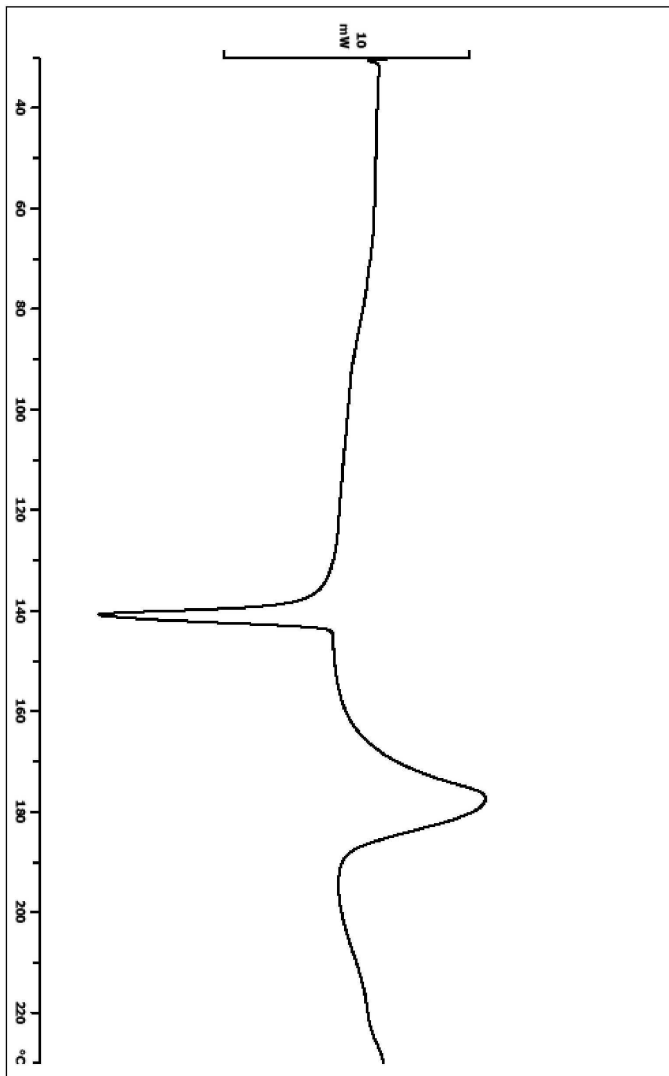
[0250] 70 g 1,2-프로필렌글리콜, 20 g 소프로포르 BSU, 30 g 플루로닉 PE 10500, 10 g 루텐솔 T0 65, 2 g 액티시드 MBS 및 250 g 탈이온수의 혼합물을 투명한 용액이 획득될 때까지 교반 하에 균질화시켰다. 254.3 g 시프로디닐 TGAI (기술 등급 활성 성분; 순도 98.3%) 및 255.4 g 디티아논 TGAI (순도 97.9%)를 이 용액에 첨가하였다. 콜로이드 밀 상의 단일 통과 후에, 생성된 현탁액을 유리-비드 밀 상에서 밀링하여 80% < 2 μm의 입자 크기 분포를 획득하였다. 밀링 동안, 점도가 신속하게 증가하고, 수분 이내에 고체화되는 것을 발견하였다. 제제화 공정을 중단하여야 했으며, 획득된 생성물은 사용할 수 없었다.

[0251] 또 다른 실험에서, 소형의 원통형 교반 튜브 (IKA 튜브 드라이브)에서 유리 비드로 분쇄하도록 동일한 레시피를 시도하였다. 밀의 내용물이 또한 고체화되었다. 생성된 제제의 원통형 블록은 물 중에 현탁시킬 수 없었다.

도면  
도면1



도면2



도면3

