

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ A01N 43/80	(45) 공고일자 2001년01월 15일
	(11) 등록번호 10-0278876
	(24) 등록일자 2000년10월25일
(21) 출원번호 10-1993-0007867	(65) 공개번호 특1994-0005224
(22) 출원일자 1993년05월07일	(43) 공개일자 1994년03월21일
(30) 우선권 주장 92-114808 1992년05월07일 일본(JP) 93-42523 1993년03월03일 일본(JP)	
(73) 특허권자	상교 가부시킴가이샤 가와무라 요시부미 일본 도쿄 주오구 니혼바시 혼초 3조메 5방 1고
(72) 발명자	오오꼬우찌 다케오 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 호소다 히토시 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 야스이 겐지 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 가또 시게히로 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 곤도 야스히로 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 다카히 유키요시 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 후지모토 마사히코 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 다니자와 긴지 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 사비 히로시 일본국 시가켄 야스군 야스쥬 야스 1041 상교 가부시킴가이샤 나이 고바야시 고조 일본국 도오교도 시나가와구 히로마찌 1조메 2방 58고 상교 가부시킴가이샤 나이 (74) 대리인 박해선, 이준구

심사관 : 최규환

(54) 농화학 조성물 및 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 사용방법

요약

항균제와 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 배합물은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 단독의 경우보다 더 오래 지속되는 우수한 항진균 활성을 가지고 있다. 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 단독, 그외의 염 및 무수 화합물 보다 더욱 유익하다.

명세서

[발명의 명칭]

농화학 조성물 및 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 사용방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 특정한 신규의 조성물, 및 공지의 토양 살진균제 및 식물 성장 조절제인 3 -히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 특히 이 화합물 칼슘염의 특정 수화물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

관용명 '히멕사졸 (hymexazol)' 으로서 공지되어 있으며 상품명 '다찌가렌(Tachigaren)' (Sankyo Co., Ltd. 제조) 으로 시판 중인 3 - 히드록시 - 5 - 메틸 이소옥사졸은 특히, 영국 특허 제 1 113 618호에 기재되어 있다. 또한, 영국 특허 제 1 199 737 호 및 1 256 835 호에는 그의 다른 제조방법 및 알칼리 금속 염이 기재되어 있다. 일본국 특허 출원 제 45 - 38953, 45 - 72625, 39 - 73350, 45 - 29263 및 45 -

108798 호에는 여러가지 식물병의 치료 또는 예방 및 식물 성장 조절제로서의 이 화합물의 여러가지 특정한 용도가 기재되어 있으며 : 이들 명세서 중에는 이 화합물의 수화물이 기재되어 있지는 않지만, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염이 특히 유용하다는 것이 기재되어 있다. 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 용도 및 활성에 대한 전면적인 검토는 문헌 [Ann. Sankyo Res. Lab., 25, 1 ~ 51 (1973)] 에 나타나 있다.

여러가지 농작물에 영향을 미치며 토양 - 서식 병원균이 원인이 되는 토양 - 유래 질병은, 이들이 상당한 피해를 일으키며 적당히 억제하기가 어려우므로 농작물 재배 및 농업 경영에 있어 오랜기간 동안 주요 문제점이 되어 왔다. 이러한 문제점은 최근에, 온실 또는 경작지의 동일한 토양중에서 수년동안 연속적으로 단일형태의 농작물을 재배하는 방식 또는 집약 또는 단일 재배를 채택함으로써 더욱 악화되고 있다. 그 결과, 토양 - 유래 질병의 발생이 더욱 증가하고 있으며, 이들은 수확을 감소시키거나 무수확이 되게 할 수 있으므로 큰 피해와 재정적 손실을 일으킨다. 토양 - 유래 질병의 원인이 되는 대표적인 토양 서식 병원균은 푸사리움 (Fusarium, 피티움 (Pythium), 아파노미세스 (Aphanomyces) 및 리족토니아 (Rhizoctonia) 속에 속하는 미생물이 있다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 현재 이들이 효과적이며 안전성이 높으므로 상기한 토양 서식 병원균에 의한 광범위한 토양 - 유래 질병을 예방하는데 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 특히, 피티움 및 푸사리움 종에 의한 벼 및 그외의 농작물의 묘종이 말라서 시드는 병 (damping - off), 푸사리움 종에 의한 각종 농작물의 푸사리움 조고증 (wilt) 및 아파노미세스 종에 의한 사탕무의 말라서 시드는 병을 예방하는데 사용된다. 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 처리 토양에 직접 도포할 뿐만 아니라 장래에 영향을 받을 식물의 종자에 처리함으로써 이들 토양 - 유래 질병을 예방할 수 있다. 예를 들면, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 사용한 종자 처리는 아파노미세스 및 피티움 종에 의한 사탕 무우의 묘종이 말라 시드는 병을 매우 효과적으로 억제한다. 따라서, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 종자 드레싱은 일본 및 많은 유럽 국가에서 널리 사용되고 있다. 또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 여러가지 농작물에 대하여 생리학적 효과를 갖는 것으로 공지되어 있다. 예를 들면, 뿌리의 성장을 촉진시키고 뿌리의 생리학적 활성을 향상시킨다. 따라서, 관개된 논에 파종하기 전에 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸로 벼의 종자를 처리하는 것은 일본에서는 매우 일반적이며 : 이 처리는 벼의 묘종을 안정하게 자리 잡게 하는데 효과적이다.

또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및/또는 그의 염이 수경법에 사용되는 경우, 이들은 예를 들면 수면 (pond scum) 에 대하여 살조 효과를 나타낸다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염은 일본국 특개소 48 - 38148 호에 언급되어 있는 바와 같이 여러가지 종류의 농작물에 대하여 영향을 미치는 식물병에 대하여 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 자체와 유사한 활성을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸보다 휘발성이 낮으므로, 종자 처리에 사용하는 경우 염의 사용이 실질적으로 더 이롭다.

그러나, 토양에서 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 토양 미생물에 의해 신속하게 분해된다. 이는 문헌 [Ann. Sankyo Res. Lab. 25, 42 ~ 45] 에 보고되어 있는 바와 같이 잔류의 효과를 제한하는 인자이다.

잔류의 효과를 연장시키기 위해서 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 사용량을 더욱 증가시킨다면, 처리된 식물에, 특히 종자 처리로써 성장 저해 또는 발아 지연과 같은 식물 독성이 발생할 수 있다. 종자 처리시 칼슘염에 의해 연유한 식물 독성이 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸에 의한 식물 독성보다 낮으므로, 이러한 면에서도 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸보다 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염이 더욱 우수하다. 그러나, 다량으로 사용하면 칼슘염도 때때로 식물 독성을 일으킬 수 있다. 따라서, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 칼슘염의 양을 많이 증가시킴으로써 잔류의 효과를 연장시키는 것은 어렵다. 그러므로, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 그의 유도체의 유용성에도 불구하고, 이들 화합물의 잔류의 효과를 향상시킬 필요가 있다.

지금까지는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 그의 유도체가 토양중에서 신속하게 분해되고, 궁극적으로 이산화탄소로 분해되므로 잔류물이 거의 남지 않고 식물이 흡수하는 양이 감소되므로, 먹이 사슬 중에 이들 화합물을 혼입할 수 있다는 의점을 생각하였다. 이러한 혼입은 이들 화합물이 사람을 포함한 동물에 현저히 비독성이라 할지라도 가장 우수한 방법이라고 생각하여왔다.

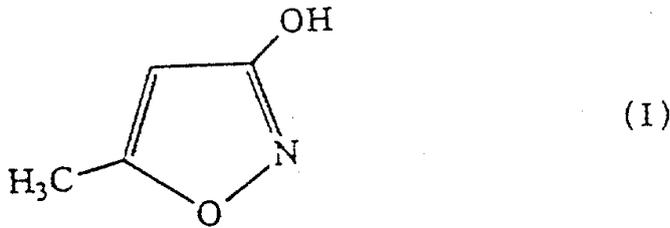
그러나, 본 발명자들은 놀랍게도, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염과 함께 항균제를 사용하면 궁극적으로 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 분해를 방해하지 않으면서도 그의 효능기간을 연장시킴으로써, 이들 화합물의 공지의 안정성을 유지시킨다는 것을 알아내었다. 또한, 본 발명자들은 토양 중의 잔류활성의 향상이 화합물의 분해 저해로부터 간단히 예견할 수 있는 것보다 더욱 크다는 것을 알아내었다.

또한, 본 발명자들은 지금까지 공지되어 있지 않던 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물이 하기에 자세히 설명한 바와 같이 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 그자체 및 그의 공지의 염에 비하여 특별한 의점이 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명의 한 측면에서는 항세균제와 혼합 또는 결합한 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염을 함유하는 토양 살진균 조성물을 제공한다.

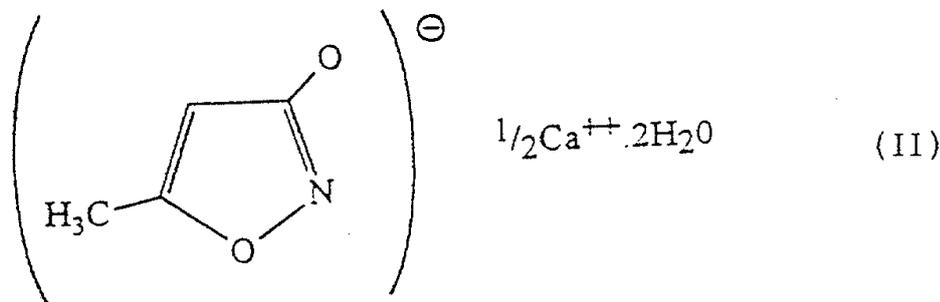
또다른 측면에서, 본 발명은 신규의 조성물로서 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 제공한다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 하기 일반식 (I) 로 나타낼 수 있다.



본 발명의 한 측면에서는, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 그자체 또는 그의 염을 사용할 수 있다. 염이 사용되는 경우, 염의 성질은 본 발명에 중요하지 않으며 본 분야에 공지되어 있는 바와 같이 농학적으로 허용가능한 염은 어느 것이나 사용할 수 있다. 적당한 염의 예로는 일본국 특개소 48 - 38148호에 기재된 것, 특히 금속염 또는 암모늄염이 있으며, 예를 들면 나트륨 또는 칼륨염과 같은 알칼리 금속염 ; 칼슘염과 같은 알칼리 토금속염 ; 마그네슘염과 같은 그외의 금속염 ; 및 암모늄염이 있다. 이들중에서, 특히 칼슘염이 바람직하며, 가장 바람직한 것은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸칼슘염의 2 수화물이다. 이들 염에서는, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 이소옥사졸 고리상의 3 위치의 히드록시기의 수소원자에 금속 원자 또는 암모늄이 치환된다.

예를 들면, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 하기 일반식 (II) 로 나타낼 수 있다.



3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 칼슘 화합물과 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 반응시킨 후, 2 수화물을 형성할 수 있는 조건하에서 목적하는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염을 회수함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 하기의 방법에 의해 수득할 수 있다 : 1 부 (물)의 수산화칼슘과 2부 (물)의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 물에 가하고 비교적 고온에서, 바람직하게는 70 ~ 90°C, 더욱 바람직하게는 약 80°C 에서 용해시키고 ; 생성된 용액을 가온 상태에서 여과시킨 후, 2 수화물의 결정 형성을 촉진시키기 위해 여과액을 적당한 온도로, 적당하게는 약 0 °C로 냉각시키고 ; 이어서, 침전된 결정을 여과에 의해 제거하고, 약 50 ~ 60°C 에서 건조시킨다.

그러나, 상기 조건은 예로서 주어진 것일 뿐 반응 및 분리 조건은 광범위하게 변할 수 있음에 주목해야 한다. 본 발명의 방법은 목적하는 2 수화물을 제조하는 모든 조건을 포함한다.

본 발명의 제 1 측면에서, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염은 항균제와 혼합 또는 결합하여 사용된다. 항세균제의 성질은 물론 본 발명의 조성물의 수명에 영향을 미칠 것이다. 그러나, 본 분야에서 인정하는 기준을 사용하여 이들 화합물의 광범위한 범위로 부터 선택할 수 있다. 공업적으로 매우 안전한 것으로 공지된 항세균 또는 항진균 화합물, 또는 농업용으로 공지된 살세균 또는 살진균 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 적당한 항균제의 예로는 알데히드 및 사용중에 (즉, 처리될 토양, 물, 식물, 식물성 물질 또는 그외의 물질에 사용할 때)알데히드를 방출할 수 있는 화합물, 할로겐 - 치환 니트로 - 알콜 유도체를 포함한 알콜 및 아릴 치환체를 갖는 알콜, 4차 암모늄염, 지방 친화성 약산 (벤조산, 치환 벤조산, 상기산의 에스테르 및 페놀 포함), 티아졸 유도체 (이소티아졸론 포함), 에폭사이드, 치환 벤젠 및 피리딘 유도체 (특히 할로겐화 유도체), 사용중에 이황화탄소를 방출할 수 있는 화합물 (테트라히드로 티아디아진 티온, 구아니딘 및 비구아니드 포함), 항균 할로겐 - 치환 아마이드, 유기 및 무기 구리 화합물, 비소를 포함한 비소 화합물, 및 그외의 살진균제 및 구충제를 포함한 각종 항균제가 있다. 이들 화합물의 대표적인 예는 하기와 같다 :

알데히드 :

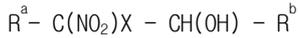
특히 글리옥살, 숙신 디알데히드 및 1, 5 - 펜탄디알과 같은 디알데히드 ;

알데히드 방출 화합물 :

사용 중에 알데히드, 특히 포름알데히드를 방출하는 화합물. 예를 들면, 2, 5 - 디메톡시테트라히드로푸란, 5 - 할로 - 5 - 니트로디옥산 (예 : 5 - 브로모 - 5 - 니트로디옥산), 2 - 할로 - N - 히드록시메틸 아세트아미드 (예 : 2 - 클로로 - N - 히드록시메틸아세트아미드), 1 - 히드록시메틸 - 5, 5 - 디메틸히 단토인, 핵사메틸렌테트라민, 1 - (3 - 할로알릴) - 3, 5, 7 - 트리아자 - 1 - 아조니아아다만탄 할라이드 [예 : 1 - (3 - 클로로알릴) - 3, 5, 7 - 트리아자 - 1 - 아조니아아다만탄 클로라이드], 1, 3 - 비스 (히드록시 메틸) - 5, 5 - 디메틸 - 2, 4 - 이미다졸리딘디온, 4, 4 - 디메틸 - 1, 3 - 옥사졸리딘 및 핵 사히드로 - 1, 3, 5 - 트리스 (2 - 히드록시메틸) - S - 트리아진 :

할로겐 - 치환 니트로 - 알콜 유도체 :

예를 들면, 하기 일반식의 화합물

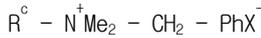


(상기 식에서, X는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 또는 브롬 원자를 나타내고, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며 각각 탄소수 1 ~ 6, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3의 알킬기, 히드록시기, 수소원자 또는 할로겐 원자를 나타낸다)

(예 : 2 - 브로모 - 2 - 니트로 - 1, 1 - 프로판디올) :

4차 암모늄염 :

특히 하기 일반식의 화합물 :



(상기 식에서, X는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 원자를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타내며, R^c는 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 탄소수 8 ~ 18, 더욱 바람직하게는 탄소수 12 ~ 14의 알킬기를 나타내며, R^c가 탄소수 12 ~ 14의 알킬기의 혼합물을 나타내는 경우에는 벤즈알코늄 할라이드가 더욱 바람직하다) ;

아릴 치환체를 갖는 알콜 :

특히, 하나 이상의 아릴옥시 또는 벤질옥시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알콜, 예를 들면 벤질옥시메탄올 ;

지방 친화성 약산 :

예를 들면, 벤조산 및 치환 벤조산 (바람직하게는 히드록시 - 치환 벤조산) 및 이들 산의 에스테르 : 에스테르의 예로는 탄소수 1 ~ 10의 알킬 에스테르 (예 : 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸 및 2 - 에틸헥실 에스테르), 및 탄소수 1 ~ 4의 알킬기가 하나 이상 (바람직하게는 1 ~ 3개)의 아릴기, 바람직하게는 페닐기로 치환된 아르알킬 에스테르 (예 : 벤질 에스테르)가 있으며 ; 페놀, 특히 하나 이상의 추가의 아릴기, 바람직하게는 페닐기로 치환된 페놀 (예 : o - 페닐페놀) ;

이소티아졸론 :

예를 들면, 이소티아졸 - 3(2H) - 온, 1, 2 - 벤즈이소티아졸 - 3(2H) - 온, 5 - 할로 - 2 - 메틸이소티아졸 - 3(2H) - 온 [예 : 5 - 클로로 - 2 - 메틸이소티아졸 - 3(2H) - 온], 및 알킬기의 탄소수가 1 ~ 10인 2 - 알킬이소티아졸 - 3(2H) - 온 [예 : 2 - 메틸이소티아졸 - 3(2H) - 온] ;

할로겐 원자를 함유하는 벤젠 및 피리딘 유도체 :

예를 들면, 2, 4, 5, 6 - 테트라할로이소프탈로니트릴 (예 : 2, 4, 5, 6 - 테트라클로로이소프탈로니트릴), 할로옥실렌올, 특히 p - 할로 - m - 크실렌올 (예 : p - 클로로 - m - 크실렌올) 및 할로크레졸, 특히 p - 할로 - o - 크레졸 및 p - 할로 - m - 크레졸 (예 : p - 클로로 - o - 크레졸 및 p - 클로로 - m - 크레졸) ;

이황화탄소 방출 화합물 :

사용중에 이황화탄소를 방출하는 화합물. 예를 들면 테트라히드로 - 3, 5 - 디메틸 - 2H - 1, 3, 5 - 티아디아진 - 2 - 티온, 비스 (디메틸티오카르바모일) 디술피드 및 염, 특히 N - 메틸디티오카르바메이트의 알칼리 금속염 (예 : 나트륨 N - 메틸디티오카르바메이트) ;

구아니딘 및 비구아니드 :

예를 들면, 알킬 부분의 탄소수가 1 ~ 20, 바람직하게는 10 ~ 20인 알킬구아니딘 (예 : 도데실구아니딘), 및 비스 [5 - (할로페닐) 비구아니드] 헥사디히드로할라이드 {예 : 비스 [5 - (p - 클로로페닐) 비구아니드] 헥사 디히드로클로라이드} ;

할로겐 - 치환 아마이드 :

특히 지방산 아마이드, 예를 들면 할로아세트아미드 (예 : 클로로아세트아미드 또는 브로모아세트아미드) 및 2, 2 - 디할로 - 3 - 니트릴로프로피온아미드 (예 : 2, 2 - 디브로모 - 3 - 니트릴로프로피온아미드) ;

구리 화합물 :

예를 들면 수산화 제 2 구리, 황산구리, 구리 - 8 - 퀴놀레이트 ;

비소 화합물 :

예를 들면 10, 10' - 옥시비스 - 10H - 페녹스비소 ;

그외의 살진균제 및 구충제를 포함한 기타의 항균제 :

예를 들면 2 - (4 - 티아졸릴) - 1H - 벤즈이미다졸, N - (디클로로플루오로메틸티오) 프탈이미드 및 N, N - 디메틸 - N' - (디클로로플루오로메틸티오) 술폰아미드.

이들 중에서, 하기의 것이 바람직하다 :

- 1, 5 - 펜탄디알 (이하, 화합물 B - 1 이라 함),
 2, 5 - 디메톡시테트라히드로푸란 (이하, 화합물 B - 2 라 함),
 글리옥살 (이하, 화합물 B - 3 라 함),
 벤즈알코늄 클로라이드 (이하, 화합물 B - 4 라 함),
 1, 2 - 벤즈이소티아졸린 - 3 - 온 (이하, 화합물 B - 5 라 함),
 황산 제 2 구리 (이하, 화합물 B - 6 이라 함),
 4 - 클로로 - 2 - 크실렌을 (이하, 화합물 B - 7 이라 함),
 4 - 클로로 - 2 - 크레졸 (이하, 화합물 B - 8 이라 함),

p - 히드록시벤조산 에스테르, 예를들면 알킬 부분의 탄소수가 1 ~ 6 인 알킬 에스테르 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec -부틸, t - 부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 2 - 메틸부틸, 1 - 메틸프로필, 4 - 메틸펜틸, 3 - 메틸펜틸, 2 - 메틸펜틸, 1 - 메틸펜틸, 3, 3 - 디메틸부틸, 2, 2 -디메틸부틸, 1, 1 - 디메틸부틸, 1, 2 - 디메틸부틸, 1, 3 - 디메틸부틸, 2, 3 - 디메틸부틸, 2 - 에틸부틸, 헥실 및 이소헥실기, 이들 중에서, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸기가 바람직하고, 가장 바람직한 것은 프로필기이다), 벤질 에스테르 및 아릴 에스테르, 특히 페닐 에스테르 (이하, 화합물 B - 9 라 함),

테트라히드로 - 3, 5 - 디메틸 - 2H - 1, 3, 5 - 티아디아진 - 2 - 티온 (이하, 화합물 B - 10 이라 함).

가장 바람직한 항균제는 화합물 B - 1 및 B - 5 이다. 본 발명에 따르면, 상기한 항균제를 단독으로 또는 그 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염과 항균제의 상대적 양에 특별한 제한은 없으며, 그 양은 예를 들면 99 : 1 ~ 1 : 99 중량부일 수 있다. 그러나, 항균제의 양에 대한 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염의 중량비는 바람직하게는 15 : 1 ~ 1 : 2, 더욱 바람직하게는 13 : 1 ~ 1 : 1 중량비이어야 한다.

물론, 본 발명의 조성물 중의 2가지 주요 활성 화합물은 바람직하게는 혼합하여 최종 사용자에게 제공할 수 있다. 그러나, 이는 중요한 것이 아니며 상기 두성분을 별도로 공급하거나 함께 사용하여도 본 발명의 잇점은 수득될 것이다. 따라서, 본 발명은 토양, 수생 식물 또는 식물의 기관, 특히 생식 부분 처리에 있어 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염 및 항균제를 동시에 또는 필수적으로 동시에 사용하는 것 뿐만 아니라, 토양, 수생 식물 또는 식물의 기관, 특히 생식 부분 처리에 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염 및 항균제를 동시에 또는 효과적으로 동시에 제공하는 것을 포함한다.

본 발명의 조성물의 활성의 면에서, 본 발명은 또한 담체 및 필요하다면 임의로 그외의 보조제와 함께 본 발명의 조성물을 함유하는 배합물을 제공한다. 이들 조성물은 통상적으로 농업적 또는 원예적 용도에 사용되는 형태의 제제로서 배합될 수 있으며, 예를 들면 분진, 굵은 분진, 미소과립, 초미소과립, 습윤성 분말, 및 유화성 농축액과 수성 또는 유성 현탁액과 같은 각종의 액체 제형이 있다.

상기 조성물 중에 사용되는 담체는 천연 또는 합성 및 유기 또는 무기일 수 있으며 : 일반적으로 활성 성분이 처리되는 기질에 이를 수 있도록 도와주며, 이 활성 성분의 저장, 이동 또는 취급을 용이하게 하는데 사용한다.

적당한 고형 담체는 하기와 같다 :

클레이 (예 : 벤토나이트, 카올리나이트, 몬모릴로나이트 및 아타풀자이트), 탈크, 운모, 납석, 피로필라이트, 부석, 버어미클라이트, 석고, 탄산칼슘, 돌로마이트, 규조토, 탄산마그네슘, 인회석, 제올라이트, 무수규산 및 합성 규산 칼슘과 같은 무기물질 ; 견과류 껍질 (예 : 호두 또는 그외의 견과껍질), 대두밀, 담배 가루, 호두 가루, 밀가루, 목재 밀, 전분 및 결정성 셀룰로오스와 같은 식물성 유기 물질 : 쿠마론 수지, 석유 수지, 알키드 수지, 폴리비닐 클로라이드, 폴리알킬렌 글리콜, 케톤 수지, 에스테르 고무, 크산탄 고무, 코팔 고무 및 담마 고무와 같은 합성 또는 천연 고분자량 중합체 ; 카르나우바 왁스 및 비스왁스와 같은 왁스 ; 또는 우레아.

적당한 액체 담체의 예는 하기와 같다 :

케로센, 광물유, 스피들유 및 화이트유와 같은 파라핀계 또는 나프텐계 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프타 용매, 에틸벤젠, 쿠멘 및 메틸 나프탈렌과 같은 방향족 탄화수소 ; 사염화탄소, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 모노클로로벤젠 및 o - 클로로톨루엔과 같은 할로겐화 탄화수소, 특히 염소화 탄화수소 ; 디옥산 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세토페논 및 이소프로판과 같은 케톤 ; 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 에틸렌 글리콜 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 아세테이트, 디부틸 말레에이트 및 디에틸 숙시네이트와 같은 에스테르 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 헥산올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 시클로헥산올, 및 벤질알콜과 같은 알콜 ; 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르와 같은 에테르 알콜 ; 디메틸포름아미드 및 디메틸술폰과 같은 그외의 극성 용매 ; 및 물

본 발명의 조성물은 조성물의 성질을 향상시키고 이들의 분산, 유화, 전개, 침투 및 결합, 또는 분해의 조절을 돕기 위하여, 유동성을 향상시키거나 조성물에 내부식성을 부여하거나, 또는 활성 화합물을 안정화시키기 위하여 하나 이상의 계면활성제 및/또는 중합체를 함유할 수 있다. 통상적인 계면활성제(비이온계, 음이온계, 양이온계 또는 양쪽성)를 어느것이나 사용할 수 있으나, 비이온계 및/또는 음이온계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하며, 이로써 습윤성, 접착성 및 흡수성과 목적하는 효과를 향상시킬 수 있다.

적당한 비이온계 계면 활성제의 예는 하기와 같다 :

폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬알릴 에테르, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 중합체, 라우릴 알콜, 스테아릴 알콜 및 올레일 알콜과 같은 고급 알콜과 에틸렌 옥사이드의 중합 부가물 ; 이소 옥틸페놀 또는 노닐페놀과 같은 알킬페놀과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 부틸나프톨 또는 옥틸나프톨과 같은 알킬나프톨과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 팔미트산, 스테아르산 또는 올레산과 같은 고급 지방산과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 스테아릴인산 또는 디라우릴인산과 같은 모노 - 또는 디 - 알킬인산과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 도데실아민과 같은 아민과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 스테아르아미드와 같은 고급 지방산의 아미드 또는 에톡실화 아미드 ; 소르비탄과 같은 다가 알콜의 고급 지방산 에스테르 및 이들과 에틸렌 옥사이드와의 중합 부가물 ; 글리세롤 보레이트 또는 에톡실화 글리세롤 보레이트의 고급 지방산 에스테르 ; 및 지방산의 글리세라이드 및 슈크로스 에스테르.

적당한 음이온계 계면 활성제의 예는 하기와 같다 :

소듐 이소프로필 나프탈렌술포네이트, 소듐 메틸렌 비스나프탈렌술포네이트 및 소듐 도데실벤젠술포네이트와 같은 아릴 술포네이트 염, 특히 알킬벤젠술포네이트 및 알킬나프탈렌술포네이트 ; 폴리옥시에틸렌알킬 또는 알킬알릴 에테르의 포스페이트 또는 술포에이트 ; β - 나프탈렌술포네이트 - 포르말린 축합염 ; 나트륨 리그닌술포네이트와 같은 리그닌술포네이트 ; 폴리카르복실레이트 및/또는 폴리술포네이트형의 중합 계면활성제 ; 나트륨 핵사메타포스페이트 또는 나트륨 트리폴리포스페이트와 같은 중합 포스페이트 ; 올레산나트륨과 같은 고급 지방산염, 즉 비누 ; 나트륨 및 칼슘염과 같은 술포산의 염, 리그닌술포산과 같은 산 그자체, 또는 소듐 디옥틸 술포속시네이트 또는 소듐 2 - 에틸핵산술포네이트 및 나트륨 이외의 금속과의 동가의 염과 같은 알킬 술포네이트염, 특히 나트륨 디알킬 술포속시네이트 ; 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 에테르 술포에이트 또는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 술포에이트 또는 유리산의 염, 예를 들면 나트륨, 암모늄 및 아민염 ; 또는 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 에테르 포스페이트 또는 폴리옥시에틸렌 알킬 포스페이트의 염 ; 및 나트륨 라우릴 술포에이트 또는 올레일 술포에이트 아민염과 같은 알킬 술포에이트염.

적당한 양이온 계면 활성제의 예는 하기와 같다 :

고급 지방족 아민 및 이 아민과의 에틸렌 옥사이드 축합물 ; 염화물과 같은 4 차 암모늄염 ; N - 알킬아민 아세테이트 ; 및 N - 알킬아민 옥사이드.

양쪽성 계면 활성제의 예로는 베타인 및 아미노산형 계면 활성제가 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 고분자량 화합물 또는 그외의 제제와 배합하여 사용할 수 있으며, 예를 들면 카제인, 젤라틴, 아라비아 고무, 알부민, 아교, 알긴산나트륨, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 또는 폴리비닐알콜과 같은 보호 콜로이드 ; 폴리인산나트륨과 같은 분산제 ; 벤토나이트 또는 비검 (veegum) 과 같은 무기 분산제 ; 안정화제 ; 결합제 ; 및 동결 방지제가 있다. 광범위한 사용과 노동력 절감을 위해, 원한다면 본 발명의 조성물을 살진균제, 살충제, 제초제, 식물 성장 조절제 및 비료와 같은 하나 이상의 농약과 배합할 수 있다.

상기한 담체 및 여러가지의 보조제는 제제의 형태, 용도 및 그외의 인자에 따라 단독으로 또는 배합하여 사용할 수 있다. 이러한 유사 인자는 제형중의 활성화합물의 농도를 결정하는데도 중요하다. 일반적으로, 본 발명의 조성물은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 1 중량부 및 향균제 0.01 ~ 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 1 중량부를 함유하는 것이 바람직하다. 활성 성분의 총 함량은 광범위하게 변할 수 있으며 이는 본 발명에 중요하지 않다. 일반적으로, 제형의 성질에 따라 변한다. 예를 들면 하기와 같다 :

유화성 농축액과 같은 액체 제형은 예를 들면, 1 ~ 50 중량 %, 더욱 바람직하게는 5 ~ 50 중량 % 의 활성 성분 및 5 ~ 20 중량 % 의 유화제를 함유하는 것이 편리하며, 나머지는 필요하다면 부식 방지제와 함께 액체 담체이다.

오일 제제는 0.5 ~ 5 중량 % 의 활성 화합물을 함유하는 것이 편리하며, 나머지는 케로센과 같은 액체 담체이다.

분진은 0.1 ~ 25 중량 %, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 25 중량 % 의 활성 화합물을 함유하는 것이 편리하며, 나머지는 고체 담체이다.

습윤성 분말은 예를 들면, 1 ~ 90 중량 %, 바람직하게는 25 ~ 80 중량 % 의 고체 담체를 함유하는 것이 편리하며, 나머지는 필요하다면, 보호 콜로이드제, 텍스토로피제 및 소포제와 함께 고체담체, 분산제 및 습윤제이다.

과립제는 0.3 ~ 35 중량 %, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 25 중량 % 의 활성 성분을 함유하는 것이 편리하며, 나머지의 주요 성분은 고체 담체이다. 활성 화합물은 고체 담체와 균일하게 혼합하거나 담체 표면에 부착 또는 흡착되며 ; 각 과립제의 지름은 바람직하게는 0.2 ~ 1.5 mm 이다.

본 발명의 토양 살진균 조성물은 사용을 위해 통상적인 방법에 의해서 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염을 1 이상의 상기한 향균제와 혼합함으로써 제조될 수 있으며 ; 예를 들면, 상기한 바와 같이 원한다면, 통상적인 다른 성분과 간단히 혼합함으로써 통상적인 농약 제제를 수득한다. 이들 제형은 기타의 살진균제, 살균제, 살충제, 살진드기제, 비료 및 토양 콘디셔너와 같은 1 이상의 활성 성분 뿐만 아니라 원한다면, 담체 및/또는 희석제 또는 배합 보조제와 혼합할 수 있다.

이들 배합물은 직접 또는 목적에 따라 적당한 농도로 희석한 후 종자 또는 토양에 도포할 수 있다. 수경 재배에 사용하는 경우, 영양 용액에 직접 첨가할 수 있다. 사용시기는 특별히 중요하지 않으나, 파종 또는 이식때에 배합물을 사용할 수 있다. 농작물이 자라는 단계 동안에 배합물을 사용한다면 농작물에 피해를 일으키지는 않는다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 포함한 여러가지 농약은 이를 제조, 사용, 저장 또는 분배하는데 사용되는 장치에 녹이 생기게 하거나 부식을 일으킬 수 있다. 또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸

그 자체는 비교적 휘발성이며 저장시에 점차로 휘발되므로 구매자에게 유리하지 않다. 또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 그의 무수염은 쉽게 점화되므로 화재의 위험성이 있다. 본 발명자들은 놀랍게도, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물이 상기한 단점이 없으며, 특히 활성 화합물이 습윤성 분말의 형태 또는 수분산성 과립으로서 사용되는 경우에도 녹이나 부식을 일으키거나 촉진시키지 않음을 발견하였다.

지금까지 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸은 분진 제형, 분진 코우팅 제형 및 액체 제형으로서 사용되어 왔다. 그러나, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸 이소옥사졸은 분자 내에 산성 히드록시기를 가지고 있으므로, 이들 제형의 제조에 사용되는 장치의 녹 및/또는 부식을 일으키는 단점을 나타낸다.

수분산성 과립제는 하기와 같은 많은 장점이 있다 :

- 1) 취급시 먼지를 일으키지 않으며 ;
- 2) 겉보기 비중이 습윤성 분말의 1/2 ~ 1/3으로 작으므로 벌키하지 않고 ;
- 3) 물을 첨가함으로써 균질의 분산액을 쉽게 제조할 수 있다.

일반적으로, 이러한 형태의 제형은 활성 화합물, 충전제, 분산제 및 결합제의 혼합물에 물을 첨가하고, 혼합물을 과립으로 만든후, 이를 건조 시키고 체를 통과시킴으로써 제조한다. 그러나, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 증기압이 비교적 높으므로, 즉, 25°C 에서 0.133 Pa 이므로 제조시 건조 단계에서 활성 성분이 증발되는 문제점이 있다.

지금까지는, 상기한 수분산성 과립 중의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 사용은 특히 제형을 제조하는데 사용할 때 장치에 녹 및/또는 부식을 일으키므로 유리하지 않았다. 그러나, 본 발명자들은 이제 놀랍게도 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물이 상기한 문제점을 극복할 수 있음을 알아내었다.

따라서, 본 발명의 또다른 측면에 따르면 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 함유함을 특징으로 하는 농업 및 원예용 살진균 및 살균 조성물을 제공한다.

연소 시험에서, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 그의 나트륨염, 칼륨염 및 칼슘염의 무수 형태는 모두 점화하고 쉽게 연소하므로 약간의 불길이 있는 석탄에 잠시 접촉시켜도 쉽게 불이 붙는다.

한편, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 거의 불이 붙지 않으며 겨우 연소된다.

또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 물리화학적으로 상당히 안정하며 상대 습도 80 %, 40°C 에서도 흡습성이 없다. 또한, 상대 습도 5 % 에서도 40°C 미만에서 결정수를 잃지 않는다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물이 사용되는 경우에는, 그를 함유하는 농약 제형을 제조하는 동안에 장치에 녹이나 부식이 관찰되지 않으며, 수분산성 과립제형의 제조에 관련된 건조 단계 동안에 활성 성분은 증발되지 않는다. 이와는 달리, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 나트륨 및 칼륨염은 이들의 강한 흡습성 때문에 경제적으로 사용될 수 없다.

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 칼슘 화합물과 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 반응시킨 후, 2 수화물을 형성하기 좋은 조건 하에서 목적하는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염을 회수함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 하기의 방법으로 수득할 수 있다 : 1 부 (물)의 수산화칼슘과 2 부 (물)의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 물에 가하고, 비교적 고온에서, 바람직하게는 70 ~ 90°C, 더욱 바람직하게는 약 80°C에서 용해시키고 ; 생성된 용액을 가온하에 여과시킨 후, 여과액을 적당한 온도로 적당하게는 약 0°C로 냉각시켜 2 수화물 결정의 형성을 촉진시키고 ; 이어서 침전된 결정을 여과에 의해 제거하고 예를 들면 50 ~ 60°C에서 건조시킨다.

그러나, 상기한 조건은 예로써 나타낸 것일 뿐이며 반응 및 분리 조건은 광범위하게 변할 수 있음에 주목해야 한다. 본 발명의 방법은 목적하는 2 수화물을 제조하는 모든 조건을 포함한다.

생성된 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 백색 결정물이며, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 그자체에 대하여 공지된 통상적인 농약 제제 형태로, 예를 들면 통상적인 방법에 따라 분진, 분진 코우팅, 습윤성 과립 및 액체 제제로 제형화될 수 있다. 원한다면, 일반적인 바와 같이 기타의 농약 (예를들면 메탈락실, 옥사덕실, 트리야디메폰, 프로클로라즈, 베노일 및 스키프네이트 - 메틸과 같은 살진균제, 및 푸라티오카르브, 벤푸라카르브 및 카르보솔판과 같은 살충제)을 배합물에 혼합할 수 있다.

본 발명의 배합물을 제조하는데 사용할 수 있는 방법의 예는 하기와 같다. 동일한 방법이 본 발명의 제 1 측면에 따른 유사한 배합물의 제조에 사용될 수도 있다.

분진 제형은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 바람직하게는 지름 45 μ m 미만의 클레이, 탈크 또는 탄산칼슘과 같은 무기물질의 미세 분말과 혼합한 후, 바람직하게는 스윙 - 해머 타입의 분쇄기를 사용하여 혼합물을 분쇄함으로써 수득할 수 있다.

분진 코우팅 제형은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을, 임의로 충전제를 첨가한후, 공지된 다른 첨가제와 혼합함으로써 수득할 수 있다. 분진 코우팅 제형의 제조에 사용될 수 있는 충전제의 예로는 클레이, 탈크, 탄산칼슘, 백색 탄소 또는 이산화티타늄과 같이 지름이 45 μ m 미만인 무기 물질의 미세 분진 ; 전분 또는 에스테르화 전분과 같은 전분 유도체 ; 또는 덱스트린, 글루코스, 프룩토스 또는 사카로스과 같은 당이 있다. 분진 코우팅 제형의 제조에 사용될 수 있는 첨가제로는 상기한 비이온계 계면 활성제 및 음이온계 계면 활성제와 같은 계면 활성제 ; 결합제 및 열가소성 수지 분말이 있다. 종자의 표면에 활성 성분을 결합 및 유지시키는데 사용될 수 있는 결합제의 예로는 수용성 고분자량 화합물, 예를 들면 알긴산 및 그의 염, 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 염, 메틸 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 나트륨 폴리아크릴레이트, 폴리메틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 또는 크산탄 고무와 같은 수용성 다당류가 있다. 사용 가능한 막 형성능을 가진 열가소성 수지 분말의 예로는 에틸렌 - 비닐 클로라

이드공중합체 수지 분말, 에틸렌 - 비닐 아세테이트 공중합체 수지 분말 및 비닐 클로라이드 수지 분말이 있다. 분진 코우팅 제형은 제형의 목적에 따라, 활성 성분을 1 이상의 상기 첨가제와 배합함으로써 제조할 수 있다. 일반적으로, 사용할 수 있는 범위는 활성 성분에 대하여 충전제, 습윤 분산제, 결합제 및 열가소성 수지 분말이 각각 10 ~ 95 %, 0 ~ 90 %, 0 ~ 20 % 및 0 ~ 70 %이다.

수분산성 과립 제형은 상기 분진 코우팅 제형에 대하여 기재한 바와 같이, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물을 충전제, 습윤 분산제 및 결합제로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제와 혼합한 후, 혼합물을 분쇄함으로써 제조할 수 있다. 이어서 바람직하게는 분쇄된 혼합물을 교반하는 유동층 과립화기에 가하고, 물을 가하고, 전체를 혼합 및 과립화한 후, 이를 건조 및 체질한다. 수분산성 과립은 일반적으로 입자 지름이 63 ~ 1700 μm 이다.

액체 제형의 제조에 있어서, 용매의 선택이 가장 중요하다. 용매는 하기와 같은 성질을 가져야 한다 : 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 용해시킬 수 있어야 하고 ; 활성 성분의 안정성에 영향을 미치지 않아야 하며 ; 물과 잘 혼합해야 하고 ; 식물 독성이 낮아야 하며 ; 비교적 비점이 높아야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 용매의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이 있다. 액체 제형은 상기한 하나 이상의 용매, 또는 이들 용매와 물과의 혼합물중에 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 액체 제형의 제조 동안에 파라 - 히드록시벤조산의 저급 알킬 (메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸) 에스테르, 또는 1, 2 - 벤즈이소티아졸린 - 3 - 온 (B.I.T) 과 같은 향균제를 가할 수 있다.

본 발명의 제 1 측면을 비제한적인 하기의 실시예에 의해 더욱 자세히 예시할 것이며, 여기에서 모든 부와 백분율은 중량 단위이다. 사용되는 향균제는 상기에 지정한 부호로 나타내었다.

[실시예 1]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 10 부의 프로텍톨 (Protectol) GDA (50 % 의 화합물 B-1 을 함유하는 향균제의 상표명 ; BASF Japan Co., Ltd. 제품), 2 부의 고오센을 (Gohsenol) GL-05S (폴리비닐 알콜의 상표명 ; Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 제품) 및 38 부의 카르플렉스 (Carplex) # 80-S (수화된 비결정질 이산화규소의 상표명 ; Shionogi & Co., Ltd. 제품)를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[실시예 2]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 25부의 프로셀 (Proxel) GXL (20 % 의 화합물 B-5 를 함유하는 향균제의 상표명 ; ICI Japan Co., Ltd. 제품), 2 부의 고오센을 GL-05S 및 23 부의 카르플렉스 # 80-S를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[실시예 3]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 4 부의 프로텍톨 GDA, 4 부의 카르플렉스 #80-S 및 88 부의 지클라이트 (Zeeklite) NG (주요 성분으로서 카올리나이트와 세소사이트를 함유하는 미세 분진의 상표명 ; Zeeklite Co., Ltd. 제품)를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 4]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 0.5부의 프로텍톨 DMF (100 % 의 화합물 B-3 을 함유하는 향균제의 상표명 ; BASF Japan Co., Ltd. 제품) 및 95.5 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 5]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 5 부의 프로텍톨 GL 40 (40 % 의 화합물 B-3 을 함유하는 향균제의 상표명 ; BASF Japan Co., Ltd. 의 제품), 5부의 카르플렉스 #80 및 86 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 6]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2.5 부의 프로텍톨 KLC 80 (80 % 의 화합물 B-4 를 함유하는 향균제의 상표명 ; BASF Japan Co., Ltd. 의 제품), 2.5 부의 카르플렉스 #80 및 91 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 7]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 10부의 프록셀 GLX, 10 부의 카르플렉스 #80 및 76 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 8]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 화합물 B-6 및 94 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 9]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 화합물 B-7 및 94 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 10]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 화합물 B-8 및 94 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 11]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 메킹스 (Mekings) P (99 % 의 화합물 B-9 의 프로필 에스테르를 함유하는 항균제의 상표명 : Ueno Seiyaku Co., Ltd. 제품) 및 94 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 12]

10 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 20 부의 프로텍톨 GDA 및 70 부의 N - 메틸피롤리돈을 혼합하고 용해시켜 본 발명의 액체 제형을 수득한다.

[실시예 13]

10 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 50 부의 프록셀 GLX 및 40 의 솔피트 (Solfit) (Kurare Co., Ltd. 제품의 상표명) 를 혼합하고 용해시켜 본 발명의 액체 제형을 수득한다.

[실시예 14]

97.5 부의 지클라이트 NG, 2 부의 고오센을 GL - 05S 및 0.5 부의 네오콜 (Neocol) YSK (Dai - ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 제품의 상표명) 을 충분한 물과 혼합하고 이를 혼련시킨다. 이어서, 펠렛화기 (스크린 지름 0.9 mm) 를 통과시켜 과립을 형성하고, 이를 110°C 에서 건조시켜 지름이 0.3 ~ 1.7 mm 인 과립 제형용 담체를 수득한다.

이와 별도로, 4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 프로텍톨 GDA 및 7 부의 프로필렌 글리콜을 혼합 및 용해시킨 후, 상기한 바와 같이 제조된 과립 제형용 담체상에 흡착시켜, 본 발명의 과립 제형을 제조한다.

[실시예 15]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 5 부의 프록셀 GXL 및 5 부의 N, N - 디메틸포름아미드를 혼합 및 용해시킨 후, 86 부의 카갈라이트 (Kagalite) No. 2 (Silver Sangyo Co., Ltd. 제품의 상표명) 에 흡착시켜 본 발명의 과립 제형을 제조한다.

[실시예 16]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 4 부의 프로텍톨 GDA, 4 부의 카르플렉스 #80 및 88부의 지클라이트 NG를 혼합 및 용해시킨 후, 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 제조한다.

[실시예 17]

10 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 20부의 프로텍톨 GDA, 50 부의 프록셀 GXL 및 20 부의 솔피트를 혼합 및 용해시켜 본 발명의 액체 제형을 수득한다.

[실시예 18]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 10 부의 프로텍톨 GDA, 2 의 고오센을 GL - 05S (Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 제품의 상표명) 및 38 부의 카르플렉스 #80 - S 를 혼합하고 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[실시예 19]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 25 부의 프록셀 GXL, 2 부의 고오센을 GL-05S 및 23 부의 카르플렉스 #80-s 를 혼합하고 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[실시예 20]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2부의 프로텍톨 TOE (100 % 의 화합물 B-10 을 함유하는 항균제의 상표명, BASF Japan Co., Ltd. 제품) 및 94 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 수득한다.

[실시예 21]

5.2 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (실시예 1A 와 같이 제조), 4 부의 프로텍톨 GDA, 4부의 카르플렉스 #80 및 86.8 부의 지클라이트 NG 를 혼합하고 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 분진 제형을 제조한다.

[실시예 22]

65 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물 (실시예 1A 와 같이 제조), 10 부의 프로텍톨 GDA, 2 부의 고오센을 GL-05S 및 23 부의 카르플렉스 #80-S 를 혼합하고 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[실시예 23]

65 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (실시예 1A 와 같이 제조), 25 부의 프록셀 GXL, 2 부의 고오센을 GL-05S 및 8 부의 카르플렉스 #80-S 를 혼합하고 햄머 밀을 사용하여 분쇄하여 본 발명의 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[비교예 1]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 2 부의 고오센을 GL-05S 및 48 부의 카르플렉스 #80-S 를

사용하여, 실시예 1 및 실시예 2 와 유사한 방법으로 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[비교예 2]

10 부의 프로텍톨 GDA, 2 부의 고오센을 GL - 05S 및 88 부의 카르플렉스 #80 - S 를 사용하여 실시예 1 과 유사한 방법으로 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[비교예 3]

25 부의 프록셀 GXL, 2 부의 고오센을 GL - 05S 및 73부의 카르플렉스 #80-S를 사용하여 실시예 2 와 유사한 방법으로 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[비교예 4]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 96 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 4 와 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 5]

4 부의 프로텍톨 GDA, 4 부의 카르플렉스 #80 및 92 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 3 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 6]

0.5 부의 프로텍톨 DMT 및 99.5 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 4 와 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 7]

5 부의 프로텍톨 GL 40, 5 부의 카르플렉스 #80 및 90 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 5 와 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 8]

2.5 부의 프로텍톨 KLC 80, 2.5부의 카르플렉스 #80 및 95 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 6 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 9]

10 부의 프록셀 GXL, 10 부의 카르플렉스 #80 및 80 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 7 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 10]

2 부의 화합물 B-6 및 98 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 8 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 11]

2 부의 화합물 B-7 및 98 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 9와 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 12]

2 부의 화합물 B-8 및 98 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 10 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 13]

2 부의 메킹스 P 및 98 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 11 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 14]

10 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 90 부의 솔피트를 사용하여 실시예 13 과 유사한 방법으로 액체 제형을 수득한다.

[비교예 15]

20 부의 프로텍톨 GDA 및 80 부의 N - 메틸피롤리돈을 사용하여 실시예 12 와 유사한 방법으로 액체 제형을 수득한다.

[비교예 16]

50 부의 프록셀 GXL 및 50 부의 솔피트를 사용하여 실시예 13 과 유사한 방법으로 액체 제형을 수득한다.

[비교예 17]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 8 부의 N, N - 디메틸포름아미드 및 88 부의 카갈라이트 No. 2 를 사용하여 실시예 15 와 유사한 방법으로 과립 제형을 수득한다.

[비교예 18]

2 부의 프로텍톨 GDA, 7 부의 프로필렌 글리콜 및 실시예 14 에서 수득한 과립제형용 91 부의 당체를 사용하여 실시예 14 와 유사한 방법으로 과립 제형을 수득한다.

[비교예 19]

5 부의 프록셀 GXL, 5 부의 N, N - 디메틸포름아미드 및 90 부의 카갈라이트 No. 2 를 사용하여 실시예 15 와 유사한 방법으로 과립 제형을 수득한다.

[비교예 20]

4 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염 및 96 부의 지클라이트 NG 를 사용하여, 실시예 16 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 21]

50 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 2 부의 고오센을 GL - 05S 및 48 부의 카르플렉스 80-S 를 사용하여, 실시예 18 및 19 와 유사한 방법으로 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[비교예 22]

2 부의 프로텍톨 TDE 및 98 부의 지클라이트 NG 를 사용하여 실시예 20 과 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 23]

5.2 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물 (실시예 1A와 같이 제조) 및 94.8 부의 지클라이트 NG 를 사용하여, 실시예 22 와 유사한 방법으로 분진 제형을 수득한다.

[비교예 24]

65 부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (실시예 1A 와 같이 제조), 2 부의 고오센을 GL - 05S 및 33 부의 카르플렉스 #80-S 를 사용하여, 실시예 23 및 24 와 유사한 방법으로 습윤성 분말 제형을 수득한다.

[활성 데이터]

본 발명의 조성물은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 그의 염의 질병 억제 효과 및 생리학적 활성을 크게 향상 및 연장시킬 수 있으며, 잔류 효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 성질은 본 발명의 조성물을 지금까지 사용하였던 양보다 더 적은 양으로 사용할 수 있게 한다.

[실험 1]

벼 묘종의 말라시드는 병의 억제 (습윤성 분말)

피티움 그라미니콜라 (*Pythium graminicola*) 배양액 (감자 - 슈크로스 배지 중에서 진탕하에 미리 배양함) 을 혼합기를 사용하여 균질화시켜 균사의 현탁액을 수득한다. 이 현탁액을 살균 도양과 혼합한다. 병원균을 접종한 도양 샘플을 못자리 상자 (20 × 20 cm, 깊이 3 cm) 에 채운다. 발아를 위해 미리 함침시킨 벼종자 [변종 : 코시히까리 (*Koshihikari*)] 를 실시예 1, 2, 18 및 19 와 비교예 1, 2, 3 및 21 에서 제조한 습윤성 분말 제형의 알고있는 양으로 코우팅한 후 즉시 상자 당 건조 벼 종자 30 g 의 비율로 종자를 파종한다. 낮에는 20℃ 로 밤에는 15℃ 로 유지시킨 온실에서 묘종을 자라게 한다. 벼 묘종의 말라시드는 병으로 인한 감염 영역을 파종 후 2 또는 3, 및 5 주후에 측정한다. 벼 묘종의 성장 저해는 파종 2 주후에 조사하여 병원균이 없는 대조군과 비교하였다.

표 1 및 2 에 나타난 바와 같이, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 및 3 -히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염의 억제효과는 약 2 ~ 3주 동안 계속된다. 이어서, 병의 증상은 급속히 나타나기 시작하며, 심한 증상은 5 주후 관찰된다. 식물을 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 화합물 B-1 또는 화합물 B-5 만으로 처리한 경우, 활성은 매우 약한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염을 화합물 B-1 또는 화합물 B-5 와 배합한 경우, 5 주후에도 벼 묘종의 감염은 관찰되지 않았다. 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염의 잔류효과는 현저하게 향상되었으며 놀라운 활성을 나타내었다. 본 발명의 조성물을 어떠한 양으로 사용하여 처리한 후에도 벼 묘종에서 성장 저해와 같은 식물 독성은 관찰되지 않았다. 반대로, 뿌리의 신장이 촉진되고 건강한 묘종이 수득되었다. 고농도 (종자의 1 중량 %) 의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸로 처리한 후, 강한 식물 독성 (발아 저해, 성장 저해) 이 관찰되었으나, 동일 농도의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염으로 처리한 후에는 식물 독성이 관찰되지 않았다.

하기의 표에서, 벼묘종 · 성장저해를 하기의 부호를 사용하여 나타내었다.

- : 성장 저해가 관찰되지 않음.

± : 약간의 성장 저해가 관찰됨.

+ : 묘종의 높이가 보통의 2/3 미만임.

++ : 묘종의 높이가 보통의 1/3 미만임.

+++ : 발아되지 않음

하기의 표에서, 화합물 A 는 3 - 히드록시 -5 - 메틸이소옥사졸이며, 화합물 C 는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염 (무수) 이고, 화합물 D 는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염의 2 수화물이다.

[표 1]

시험 화합물 사용량*	비표종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)		비표종 성장저해		
	파종 2 주후	파종 5 주후			
(화합물 A)	(화합물 B-1)				
실시에 1	0.05	0.005	0	0	-
	0.1	0.01	0	0	-
	0.2	0.02	0	0	-
	0.4	0.04	0	0	-
(화합물 A)	(화합물 B-5)				
실시에 3	0.05	0.005	0	0	-
	0.1	0.01	0	0	-
	0.2	0.02	0	0	-
	0.4	0.04	0	0	-
(화합물 A)					
비교예 1	0.05		15	90	-
	0.1		0	50	-
	0.2		0	30	-
	0.4		0	10	-
	(화합물 B-1)				
비교예 2	0.005		50	100	-
	0.01		40	100	-
	0.02		25	90	-
	0.04		15	70	-
	(화합물 B-5)				
실시에 3	0.01		30	100	-
	0.02		20	80	-
	0.04		10	60	-
비처리된 대조군			50	100	-

* 사용량은 종자의 중량 퍼센트로서 나타낸 활성 화합물의 양이다.

[표 2]

시험 화합물	벼묘종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)				벼묘종 성장저해
	사용량*		파종 2 주후	파종 5 주후	
	(화합물 C)	(화합물 B-1)			
실시에 18	0.25	0.025	0	0	-
	0.5	0.05	0	0	-
	1.0	0.01	0	0	-
	(화합물 C)	(화합물 B-5)			
실시에 19	0.25	0.025	0	0	-
	0.5	0.05	0	0	-
	1.0	0.2	0	0	-
	(화합물 A)				
비교예 1	0.25		15	80	-
	0.5		0	60	±
	1.0		(발아되지 않았으므로 판단불가)		+++
		(화합물 B-1)			
비교예 2		0.025	40	100	-
		0.05	30	80	-
		0.1	20	70	-
		(화합물 B-5)			
비교예 3		0.05	30	90	-
		0.1	25	80	-
	(화합물 C)				
비교예 21	0.25		20	80	-
	0.5		0	50	-
	1.0		0	20	-
비처리 대조군			40	100	-

* 표 1 과 같음

[실험 2]

벼 묘종의 말라시드는 병의 억제 (분진 제형)

감염된 토양 (실험 1에서 사용된 것과 동일)을 전 토양층에 걸쳐 실시에 3 ~ 11, 18, 20 과 21 및 비교예 4 ~ 13 와 21 ~ 23 에서 제조된 분진 제형 각각으로 처리한다. 파종, 배양 및 평가를 실험 1 과 같이 수행한다.

표 3 에 나타낸 바와 같이, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염 또는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 단독으로 사용한 경우 불량한 잔류 효과를 나타낸다. 이 시험에서 사용된 항균 성분도 모두 단독으로 사용한 경우 억제 효과가 약하다. 그러나, 3 -히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염, 또는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 항균 성분과 함께 배합한 경우, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염 또는 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물의 억제 효과는 그의 잔류 효과를 포함하여 크게 향상된다. 또한, 화합물 B-8 과 배합한 것 이외의 다른 조성물을 사용한 후에도 벼 묘종 성장 저해와 같은 식물 독성은 관찰되지 않았다. 반대로, 뿌리 성장이 촉진되고 건강한 묘종이 수득되었다. 결과를 표 3 에 나타내었다.

[표 3a]

시험 화합물	벼묘종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)				벼묘종 성장저해
	사용량*	파종 2 주후		파종 5 주후	
	(화합물 A)	(화합물 B-1)			
실시예 3	10	5	0	0	-
	20	10	0	0	-
	(화합물 A)	(화합물 B-2)			
실시예 4	10	5	0	30	-
	20	10	0	10	-
	(화합물 A)	(화합물 B-3)			
실시예 5	10	5	5	60	-
	20	10	0	0	-
	(화합물 A)	(화합물 B-4)			
실시예 6	10	5	0	70	-
	20	10	0	10	-
	(화합물 A)	(화합물 B-5)			
실시예 7	10	5	0	0	-
	20	10	0	0	-
	(화합물 A)	(화합물 B-6)			
실시예 8	10	5	10	50	
	20	10	0	20	

[표 3b]

시험 화합물	벼표종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)				벼표종 성장저해
	사용량*	파종 2 주후		파종 5 주후	
	(화합물 A)	(화합물 B-7)			
실시에 9	10	5	10	30	-
	20	10	0	30	-
	(화합물 A)	(화합물 B-8)			
실시에 10	10	5	0	40	-
	20	10	0	30	-
	(화합물 A)	(화합물 B-9)			
실시에 11	10	5	10	40	-
	20	10	0	35	-
	(화합물 A)	(화합물 B-1)			
실시에 16	10	5	0	0	-
	20	10	0	0	-
	(화합물 A)	(화합물 B-10)			
실시에 20	10	5	0	15	-
	20	10	0	0	-
	(화합물 B)	(화합물 B-1)			
실시에 21	10	5	0	0	-
	20	10	0	0	-

[표 3c]

시험 화합물	비표종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)		비표종 성장저해	
	사용량*	파종 2 주후		파종 5 주후
(화합물 A)				
비교예 4	10	10	80	-
	20	0	40	-
(화합물 B-1)				
비교예 5	5	40	100	-
	10	30	80	-
(화합물 B-2)				
비교예 6	5	40	100	-
	10	35	90	-
(화합물 B-3)				
비교예 7	5	40	100	-
	10	30	90	-
(화합물 B-4)				
비교예 8	5	50	90	-
	10	40	90	-
(화합물 B-5)				
비교예 9	5	25	100	-
	10	10	80	-

[표 3d]

시험 화합물	비묘종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)		비묘종 성장저해	
	사용량*	파종 2 주후		파종 5 주후
(화합물 B-6)				
비교예 10	5	50	100	-
	10	30	100	-
(화합물 B-7)				
비교예 11	5	50	100	-
	10	50	90	-
(화합물 B-8)				
비교예 12	5	40	100	-
	10	20	90	+
(화합물 B-9)				
비교예 13	5	40	100	-
	10	30	80	-
(화합물 C)				
비교예 20	10	15	80	-
	20	0	50	-
(화합물 B-10)				
비교예 22	5	50	100	-
	10	30	90	-

[표 3e]

시험 화합물	비묘종의 말라시드는 병의 영향을 받은 면적 (%)		비묘종 성장저해	
	사용량*	파종 2 주후		파종 5 주후
(화합물 D)				
비교예 23	10	18	80	-
	20	5	65	-
비처리 대조군		50	100	-

* 사용량은 상자 당 활성 화합물의 양 (mg) 이다.

[실험 3]

오이증의 푸사리움 조고증의 억제 (액체 제형)

푸사리움 옥시스포룸 에프 쿠쿠메리눔 (*Fusarium oxysporum* f. sp. *cucumerinum*) 종의 소아포자 현탁액 (감자 - 슈크로스 배지 중에서 교반하에 미리 배양함) 을 살균 토양과 혼합한다. 토양 샘플을 2 리터 크기의 플라스틱 포트에 채운다. 오이 묘종 [변종 : 사가미 한지로 (Sagami Hanjiro), 2 잎 단계] 을 포트당 3 개의 오이의 비율로 이식한다. 이식된 각 토양 샘플을 물로 희석한 후, 실시예 12, 13 및 17 과 비교예 14, 15 및 16 에서와 같이 제조된 액체 제형을 알려진 양으로 사용하여 포트당 100 ml의 비율로 흙을 적신다. 온실 중에서 3 주 및 5 주동안 배양한 후, 건강한 묘종의 수를 측정한다. 각 경우에 동일하게

처리된 5 개의 포트에 대하여 평균을 낸다.

표 4 에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 토양 살진균 조성물은 푸사리움 조고증의 발현을 완전히 저해한다.

[표 4]

시험 화합물 사용량*	건강한 묘종의 %		식물 특성		
	3 주후	5 주후			
(화합물 A) (화합물 B-1)					
200	200	100	95	-	
실시예 12 400	400	100	100	-	
600	600	100	100	-	
(화합물 A) (화합물 B-5)					
200	200	100	90	-	
실시예 13 400	400	100	100	-	
600	600	100	100	-	
(화합물 A)(화합물B-1)(화합물 B-5)					
실시예 17 200	200	200	100	100	-
400	400	400	100	100	-
(화합물 A)					
200		30	0	-	
비교예 14 400		50	10	-	
600		60	10	-	
(화합물 B-1)					
비교예 15	200	25	0	-	
	400	25	0	-	
	600	30	0	-	
(화합물 B-5)					
비교예 16	200	20	0	-	
	400	20	0	-	
	600	30	0	-	
비처리 대조군		20	0	-	

* 사용량은 흙백 적신 액체 중의 활성 화합물의 농도 (ppm) 이다.

[실험 4]

사탕무우 묘종의 말라시드는 병의 억제 (과립제)

콜레스테롤을 가한 옥수수 밀 한천 배지 상에 미생물을 배양함으로써 수득한, 오오스포어를 포함한 아파노미세스 코클리오이데스 (*Aphanomyces cochlioides*)의 균사세포를 혼합기를 사용하여 균질화하고 살균토양과 혼합한다. 각 토양 샘플을 플라스틱 포트 (크기 : 30 × 40 cm, 깊이 20 cm) 에 넣는다. 사탕 무우의 종자 [변종 : 모노미도리 (Monomidori)] 를 포트당 종자 60 개의 비율로 파종한다. 파종 후, 실시예 14 와 15 및 비교예 17, 18 및 19 에서 수득된 각각의 과립 제형을 포트 중의 토양 샘플 표면에 분산시킨다. 6 주 동안 온실에서 배양시킨 후, 건강한묘종의 수를 측정한다. 그 결과는 각 경우에 동일하게 처리된 3 개의 포트에 대하여 평균하였다. 표 5 에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 토양 살진균 조성물은 사탕 무우 묘종의 말라시드는 병에 대하여 현저한 활성을 나타내었다.

[표 5]

	시험 화합물		건강한 묘종의 %	식물 독성
	사용량*			
	(화합물 A)	(화합물 B-1)		
실시예 14	10	2.5	60	-
	20	5	90	-
	40	10	100	-
	(화합물 A)	(화합물 B-5)		
실시예 15	10	2.5	70	-
	20	5	90	-
	40	10	100	-
	(화합물 A)			
비교예 17	10		30	-
	20		50	-
	40		60	-
		(화합물 B-1)		
비교예 18		2.5	30	-
		5	25	-
		10	25	-
		(화합물 B-5)		
비교예 19		2.5	15	-
		5	20	-
		10	20	-
비처리 대조군			20	-

* 사용량은 포트당 활성 화합물의 양 (mg) 이다.

[실험 5]

사탕 무우의 말라시드는 병의 억제 (습윤성 분말)

병원균이 감염된 토양 샘플을 플라스틱 포트에 채우고, 실험 3 과 동일한 방법을 반복한다. 사탕무우 종자 [변종 : 모노미도리 (Monomidori) 및 홋카이 (Hokkai) No. 51)를 2 % 아라비아 고무액과 함께 실시예 18, 19, 22 및 23 과 비교예 1, 2, 3, 21 및 24 에서 수득된 습윤성 분말 제형으로 코우팅한다. 코우팅된 사탕무우 종자를 포트당 60 개의 비율로 파종한다. 온실에서 6 주 동안 배양한 후, 건강한 묘종의 수를 측정한다. 그 결과는 각 경우에 동일하게 처리된 3 개의 포트에 대하여 평균하였다. 표 6 에 나타난 바와 같이, 본 발명의 살진균 토양은 사탕무우 묘종의 말라시드는 병에 대하여 현저한 활성을 나타내며, 또한 식물 독성은 관찰되지 않았다.

[표 6]

	시험 화합물		모노미도리(Monomidori) 흑카이(Hokkai)			
	사용량*		건강한 묘종 (%)	식물 독성	건강한 묘종 (%)	식물 독성
	(화합물 C) (화합물 B-1)					
실시예 18	1.0	0.1	85	-	90	-
	1.5	0.15	90	-	95	-
	(화합물 C) (화합물 B-5)					
실시예 19	1.0	0.1	80	-	88	-
	1.5	0.15	90	-	95	-
	(화합물 D) (화합물 B-1)					
실시예 23	1.0	0.1	90	-	93	-
	1.5	0.15	93	-	95	-
	(화합물 D) (화합물 B-5)					
실시예 24	1.0	0.1	85	-	90	-
	1.5	0.15	95	-	95	-
	(화합물 A)					
비교예 1	1.0		37	-	60	-
	1.5		53	성찰 지연	57	성찰 지연
	(화합물 B-1)					
비교예 2		0.1	8	-	10	-
		0.15	10	-	14	-
	(화합물 B-5)					
비교예 3		0.1	7	-	11	-
		0.15	10	-	13	-
	(화합물 C)					
비교예 21	1.0		47	-	70	-
	1.5		60	-	80	-
	(화합물 D)					
비교예 24	1.0		50	-	75	-
	1.5		55	-	80	-
비처리 대조군			5	-	8	-

* 사용량은 종자의 중량 퍼센트로 나타낸 활성 화합물의 양이다.

[실시예 6]

논의 토양을 사용한 직접 파종 시험

논 토양을 5 cm 의 깊이로 플라스틱 박스 (50 cm × 40 cm, 깊이 10 cm) 에 채우고, 물을 가하고 토양을 고르게 한다. 발아를 위해 미리 함침시킨 벼 종자 [변종 : 코시히카리 (Koshihikari)] 를 실시예 18 및 19 와 비교예 1 ~ 3 및 21 에서와 같이 제조된 각각의 습윤성 분말 제형의 알려진 양으로 코우팅 한 후, 상자당 120 개의 비율로 2 cm 의 깊이로 토양 샘플에 즉시 파종한다. 물의 깊이를 3 ~ 5 cm 로 유지하고, 낮에는 20°C, 밤에는 15°C 인 온실에서 3 주 동안 종자를 배양한다. 이후에, 안정된 종자의 비율과 식물 독성의 정도를 측정한다. 표 7 에 나타낸 바와 같이, 안정화된 묘종의 퍼센트가 비처리 대조군의 경우보다 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 칼슘염만으로 처리한 상자의 경우에 더 높긴 하지만, 이 퍼센트는 화합물 B-1 또는 B-5 를 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염과 배합한 상자에서 더욱 크다. 화합물 B-1 또는 B-5 만으로 처리한 상자에서 묘종이 안정화된 비율은 대조군의 경우와 거의 다름이 없다. 배합된 항균 화합물은 어떠한 사용량으로도 독성을 나타내지 않으며, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 자체도 식물 독성을 나타내지 않는다.

[표 7]

	시험 화합물		표준 안정화율 (%)	식물독성
	사용량*			
실시에 18	(화합물 C)	(화합물 B-1)	95	-
	0.5	0.05		
실시에 19	(화합물 C)	(화합물 B-5)	92	-
	0.5	0.05		
비교예 1	(화합물 A)		68	-
	0.5			
비교예 2	(화합물 B-1)		58	-
	0.05			
비교예 3	(화합물 B-5)		60	-
	0.05			
비교예 21	(화합물 C)		72	-
	0.5			
비처리 대조군			54	

* 사용량은 종자의 중량 퍼센트로서 나타낸 활성 화합물의 양이다.

[실험 7]

수경 재배용 용액에서의 살조 시험

조류를 온실 중의 연못에서 자라게 한다. 물 샘플을 100 ml 의 비이커에 넣고 여기에 실시에 12 및 13 과, 비교예 14, 15 및 16 과 같이 제조한 각각의 액체 제형 알려진 농도를 가한다. 온실중의 연못을 1 주 일 동안 방치한 후, 조류의 발생도를 관찰한다.

결과를 표 8 에 나타내었으며, 이로부터 본 발명의 조성물이 현저한 살조효과가 있음을 알 수 있다.

표 8 에서, 조류 발생도를 하기의 기호를 사용하여 나타내었다 :

- : 발생되지 않음

± : 약간 발생됨.

+ : 발생됨

++ : 상당히 발생됨

+++ : 대조군에서와 같이 많이 발생됨

[표 8]

	시험 화합물			조류 발생도
	사용량*			
실시예 12	(화합물 A)	(화합물 B-1)		
	30	30		-
	100	100		-
실시예 13	(화합물 A)	(화합물 B-5)		
	30	30		-
	100	100		-
실시예 17	(화합물 A)	(화합물 B-1)	(화합물 B-5)	
	10	10	10	-
	30	30	30	-
비교예 14	(화합물 A)			
	30			+
	100			±
비교예 15	(화합물 B-1)			
	30			++
	100			++
비교예 16	(화합물 B-5)			
	30			+++
	100			++
비처리 대조군				+++

* 사용량은 활성 화합물의 농도 (ppm) 이다.

[실시예 1A]

5.7 kg의 물, 0.57 kg의 수산화 칼슘 및 1.4 kg의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 10 ℓ의 유리 플라스크에 가하고, 고체가 용해될 때까지 혼합물을 80°C로 가열한다. 이어서, 가온하면서 여과한다. 이어서, 여과액을 0°C로 냉각시킨다. 분리된 결정을 여과에 의해 수집하고 55°C에서 2시간 동안 건조시켜 1.0 kg의 백색 조결정을 수득한다. 이들을 물로 부터 재결정한 후 55°C에서 2시간 동안 건조시켜 용점이 280°C (분해)인 백색 결정을 수득한다.

원소분석 : $C_8H_8N_2O_4Ca \cdot 4H_2O$

계산치 : C, 31.17 % ; H, 5.23 % ; N, 9.09 %.

실측치 : C, 31.09 % ; H, 5.24 % ; N, 9.07 %.

IR 흡수 스펙트럼 (KBr) $\nu_{max} \text{ cm}^{-1}$:

3377 (s), 3220 (w), 1650 (w), 1626 (s), 1510 (s), 1410 (s), 1255 (s), 1150 (s), 1025 (s), 900 (s)

NMR 스펙트럼 (D_2O), δ ppm :

2.11 (3H, d, $J=0.8\text{Hz}$) ;

5.36 (1H, q, $J=0.8\text{Hz}$).

칼 - 피석법에 의한 수분 함량 :

계산치 (%) : 23.37

실측치 (%) : 23.62

상기의 분석 데이터로부터, 수득한 화합물은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물임을 확인하였다.

[실시에 2A]

6.5 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (실시에 1 에서와 같이 수득한 백색 NG결정 ; 순도 97.8 %, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물로서 계산) 및 지클라이트 ZG (주요 성분으로서 카올리나이트와 세리사이트를 함유하는 미세 분진의 상표명 : Zeeklite Co., Ltd, 제품) 을 혼합한 후, 햄머밀형 분쇄기 [엑셀플 밀 타입 (Ecksample mill type) K11-1 : Fuji Powdal Co., Ltd. 제품] 를 사용하여 미세하게 분쇄하여 분진 제형을 수득한다.

[실시에 3A]

64.5 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (순도 97.8 %) 및 35.5 중량부의 카르플렉스 #80 (수화된 무수 이산화규소의 상품명 ; Shionogi & Co., Ltd. 제품) 을 혼합한 후 엑셀플 밀 타입 K11-1 을 사용하여 미세하게 분말화하여 분진 코우팅 제형을 수득한다.

[실시에 4A]

80.0 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (순도 98.8 %), 19.0 중량부의 카르플렉스 #80 및 1.0 중량부의 고오센을 GL-05S (폴리비닐 알콜의 상품명 ; Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 제품) 을 혼합한 후 엑셀플 밀 타입 K11-1 을 사용하여 미세하게 분말화하여 분진 코우팅 제형을 수득한다.

[실시에 5A]

90 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (순도 98.8 %), 7 중량부의 FARZYM - T (변성 전분의 상품명 ; Matsutani Chem. Ind. Co., Ltd. 제품) 및 3 중량부의 네오젠 파우더 (Neogen Powder) [소듐 알킬 (C₁₂) 벤젠술포네이트의 상품명 ; Dai - ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 제품] 을 혼합한 후, 엑셀플 밀 타입 K11-1 을 사용하여 미세하게 분말화한 후 분진코우팅 제형을 수득한다.

[실시에 6A]

50 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물 (순도 98.8 %), 45.0 중량부의 카울린 KCS (카올리나이트 클레이의 미세 분말의 상품명 ; Matsumura Ind. Co., Ltd, 제품) 및 5.0 중량부의 라벨린 (Labelin) FAN (나프탈렌 술폰산과 포르말린의 축합 생성물 나트륨염의 상품명 ; Dai - ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 제품) 을 혼합하고, 엑셀플 밀 타입 K11-1 을 사용하여 혼합물을 분쇄하여 1000 g의 분쇄 생성물을 수득한다. 이 생성물을 버티칼 그레놀레이터 타입 (Vertical Granulator Type) FM - VG - 05 (교반 과립화기 ; Powrex Co., Ltd. 제품) 에 넣고, 150 g의 물을 가하고, 800 rpm 의 블레이드 속도 및 3000 rpm 의 크로스 스크류 속도로 3 분간 교반하에 혼합한다. 수득한 과립 생성물을 유동층 건조기를 사용하여, 입구 공기 온도 60℃, 출구 공기 온도 50℃가 수득될 때까지 건조시킨다. 생성물을 체질하여 지름이 105 μm ~ 840 μm 인 입자를 선택하여, 목적하는 수 - 분산성 과립 제형을 수득한다.

[실시에 7A]

26 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물 (순도 97.8 %) 을 53 중량부의 에틸렌 글리콜과 21 중량부의 물의 혼합물에 가하고 용해시켜 액체 제형을 수득한다.

[비교예 1A]

50.0 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 (순도 98.8 %) 을 32.0 중량부의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 (순도 98.7 %) 로 대체하고 45.0 중량부의 카울린 KSC 를 63.0 중량부의 카울린 KCS 로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6A 와 동일한 방법을 반복하여 수 - 분산성 과립 제형을 수득한다.

[실험 1A]

건조단계에서 활성 화합물의 증발

실시에 6A 및 비교예 1A 의 생성물에서의 활성 화합물의 이론적 함량을 실시예 6A 에 기재된 유동층 건조기를 사용한 건조단계 전후 모두의 활성 화합물의 실제 함량을 측정함으로써 활성 화합물의 실제 함량을 비교한다. 수분 함량이 1.0 %미만이므로 수분 함량과는 관계없이 활성 화합물의 이론적 함량 및 실제 함량을 측정한다.

실시에 6A 및 비교예 1A 의 생성물에서, 샘플의 수분 함량이 1.5 % 이상인 경우, 수 - 분산성 과립 제형의 저장 동안에 케이킹 (입자들이 서로 부착됨) 이 관찰된다. 만족스러운 품질을 유지하기 위하여 수분 함량은 1.0 % 미만일 필요가 있다.

샘플의 수분 함량은 하기와 같이 측정한다.

약 5 g 의 각 샘플을 상온에서 오산화인을 함유하는 데시케이터 중에 48 시간 동안 두고, 데시케이터 중에 두기 전후의 중량의 차가 수분 함량인 것으로 추측된다. 데시케이터 중에 48 시간 동안 두었을 때, 오산화인만이 물을 흡수하고 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸을 흡수하지 않으므로 활성 화합물의 증발은 거의 관찰되지 않았다. 따라서 데시케이터 중에 둔 후 활성 화합물의 함량은 그 이전과 거의 동일하다.

활성 화합물, 실시예 6A 의 조성물 중의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 또는 비교예 1A의 조성물 중의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 자체의 함량은 하기와 같이 측정한다 :

[3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸]

약 0.7 g의 샘플을 50 ml 의 메탄올로 추출한다. 이 용액 5 ml 를 50 ml 의 에를렌마이어 플라스크에 넣고, 10 mg 의 프탈산을 함유하는 5 ml 의 메탄올 용액, 1.0 ml 의 0.1 N 황산 수용액 및 19 ml 의 물 (내부 표준으로서 사용) 을 플라스크에 가한다. 이 용액 5 μ l 를 고성능액체 크로마토그래피 (HPLC) 컬럼에 주입한다. 용출된 활성 화합물과 프탈산을 자외선 모니터 (240 nm) 및 디지털 인테그레이터를 사용하여 검출 및 정량화한다. 샘플 중의 활성 화합물의 양을 측정하기 위하여 표준 용액으로부터 제조된 검정 곡선을 사용한다.

[HPLC 조건]

컬럼 : 4.6 × 250 mm 조르박스 (Zorbox) ODS (상표명)

이동상 : 메탄올, 물 및 1 % 인산, 30 : 60 : 2 부피비

유속 : 1 ml / 분

[3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물]

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 산성 용액 중의 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸로 변화시키는 경우, 이 화합물의 분석 방법은 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 경우와 동일하다. 칼슘염 2 수화물의 퍼센트 함량 (D %) 는 하기와 같이 계산한다 :

$$D \% = A \times B / C$$

(상기식에서,

A : 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 함량 (중량 %) ;

B : 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염의 2수화물의 분자량 ;

C : 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 분자량)

'잔류 비율' 이란 건조 단계 전의 활성 화합물의 함량의 퍼센트로서 나타난 건조 단계 후의 활성 화합물의 함량을 의미한다. 건조 단계 후 활성 화합물의 이론적 함량은 실시예 6A 및 비교예 1A 에서 각각 49.4 % 및 31.6 % 이다. 그 결과를 하기 표 9 에 나타내었다.

[표 9]

	실시예 6A	비교예 1A
수분 함량 (%)	0.9	0.9
활성 화합물 함량 (%)	49.4	26.3
잔류 비율	100.0	83.2

실시예 6A 에서는 건조 단계 동안에 활성 화합물의 증발이 관찰되지 않았으나, 비교예 1A 에서는 건조 단계 동안에 16.8 %의 활성 화합물이 손실되었다.

[실험 2A]

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 무수 칼륨, 나트륨 및 칼슘염과 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 5 g 샘플을 사기 접시 (지름 10 cm) 에 놓는다. 성냥을 사용하여 화합물에 불을 붙이고 그들의 연소성을 비교하였다. 결과는 하기와 같다 :

1) 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼륨염 (수분 함량 : 1.5 %) :

이 화합물은 흰 연기와 함께 폭발적으로 연소하며, 즉시 거의 완전히 증발하였다.

2) 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 나트륨염 (수분 함량 : 1.0 %) :

이 화합물은 흰 연기와 함께 폭발적으로 연소하며, 즉시 거의 완전히 증발하였다.

3) 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염 (무수) : 이 화합물은 검은 연기와 함께 격렬하게 연소하였다.

4) 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염 (2 수화물) :

때때로 거무스름한 연기를 발생시키기는 하지만, 이 화합물은 연소하지 않는다. 불을 붙이려는 시도를 5 회 정도 반복하여도 궁극적으로는 화합물을 증발시키지만 연소하지는 않았다.

[실험 3A]

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 무수 칼륨 및 나트륨염과 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물 5 g 샘플을 유리 접시 위에 놓고 상대 습도 80 % 및 40°C 로 유지된 데시케이터 중에 정치시킨다. 무수 칼륨 및 나트륨염의 수분 함량을 급격히 증가시켜, 48 시간 후에 약 90 % 로 증가시킨다. 이어서, 증가율은 감소하기 시작하나, 96 시간 후 수분 함량의 총 증가는 100 % 이상 (나트륨염) 또는 거의 100 % (칼륨염) 이다. 반대로, 칼슘염 2 수화물의 수분 함량은 시험의 전기간 동안에 (96 시간) 실질적으로 증가하지 않는다. 이러한 결과로 부터, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 무수 칼륨염 및 나

트롬염은 흡습성이 명백하며, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물은 흡습성이 없음을 알아내었다. 또한, 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸의 칼슘염도 나트륨염도 안정한 수화물을 형성하지 않음이 명백하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1,5-펜탄디알, 2,5-디메톡시테트라히드로푸란, 글리옥살, 벤즈알코늄 클로라이드, 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 수산화 제 2 구리, 4-클로로-2-크실렌올, 4-클로로-2-크레졸, p-히드록시벤조산 에스테르 및 테트라히드로-3,5-디메틸-2H-1,3,5-티아디아진-2-티온에서 선택된 항균제와 혼합 또는 결합한 3-히드록시-5-메틸이소옥사졸 칼슘염의 2수화물을 함유함을 특징으로 하는 토양 살진균 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 항균제에 대한 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 염의 비율이 15 : 1 ~ 1 : 2 인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 항균제에 대한 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 염의 비율이 13 : 1 ~ 1 : 1인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 항균제가 1, 5 - 펜탄디알, 및 1, 2 - 벤즈이소티아졸린 - 3 - 온으로 부터 선택되는 조성물.

청구항 5

항균제와 혼합 또는 결합된 제1항 내지 4항중 어느 한 항에 따른 3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 또는 그의 염을 식물, 식물의 일부, 토양 또는 물에 사용함으로써 진균의 공격으로 부터 농작물, 그외의 식물, 토양 또는 그외의 농경 배지를 보호하는 방법.

청구항 6

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물.

청구항 7

3 - 히드록시 - 5 - 메틸이소옥사졸 칼슘염의 2 수화물을 식물, 식물의 일부, 토양 또는 물에 사용함으로써 진균의 공격으로 부터 농작물, 그외의 식물, 토양 또는 그외의 농경 배지를 보호하는 방법.