



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

A01N 43/78 (2006.01)  
A01P 3/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0086584  
(43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7014305

(22) 출원일자 2007년06월22일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/012528

(87) 국제공개번호 WO 2006/056417

국제출원일자 2005년11월23일

국제공개일자 2006년06월01일

(30) 우선권주장 10 2004 057 070.1 2004년11월25일 독일(DE)  
10 2004 058 585.7 2004년12월03일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 약티엔게젤샤프트  
독일 테-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 토르모 이 블라스코, 요르디  
독일 69514 라우덴바흐 카를-벤츠-스트라쎄 10-3  
쉐러, 마리아  
독일 76829 란다우 헤르만-위르겐스-스트라쎄 30  
스티를, 라인하르트  
독일 67251 프라인샤임 얀스트라쎄 8  
스트라트만, 지크프리트  
독일 67117 림부르게르호프 돈네르스베르크스트라쎄 9  
니텐브뤼크, 마티아스  
독일 67117 림부르게르호프 알베르트-아인스타인-알레 3  
브릭스, 호르스트 디터  
독일 76829 란다우 모짜르트스트라쎄 88 엔  
게베르, 마르쿠스  
독일 56288 카스텔라운 괴테스트라쎄 21  
베크, 크리스티네  
독일 68163 만하임 라인담스트라쎄 25

(74) 대리인 양영준  
위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

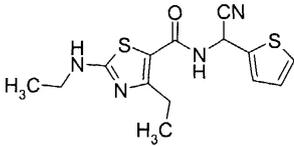
(54) 에타복삼 효능의 증가 방법

(57) 요약

본 발명은, a) 하기 화학식 I의 에타복삼인 활성 화합물 I을

b) 디티오카르바메이트, 예컨대 마네브, 만코제브, 메탐 또는 메티람, 술폰산 유도체, 예컨대 카프탄 또는 폴페트, 스트로빌루린 유도체, 예컨대 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈, 신남산 아마이드 및 유사체, 예컨대 디메토모르프 또는 플루모르프, 또는 디티아논, 파목사돈, 시목사닐, 플루아지남, 족사미드, 메페녹삼 또는 클로로탈로닐, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)-프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)-프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드 또는 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘으로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 활성 화합물 II와 동시에 별도로 또는 함께 상승작용적 활성 양으로, 식물의 파종 전에 또는 후에, 또는 식물의 발아 전에 또는 후에 종자, 식물 또는 토양에 분무 또는 살포함으로써 적용하며, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르를 보조제로서 사용하지 않는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 I의 에타복삼의 살진균성 효능을 증진시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 신규 에타복삼 상승작용 혼합물, 이러한 혼합물을 포함하는 작용제, 및 이러한 혼합물을 제조하기 위한 에타복삼의 용도를 개시한다.

<화학식 I>



### 특허청구의 범위

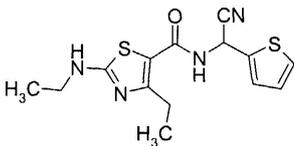
#### 청구항 1.

a) 하기 화학식 I의 에타복삼인 활성 화합물 I을

b) 디티오카르바메이트, 예컨대 마네브, 만코제브, 메탐 또는 메티람, 술폰산 유도체, 예컨대 카프탄 또는 폴페트, 스트로빌루린 유도체, 예컨대 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈, 신나마이드 및 유사체, 예컨대 디메토모르프 또는 플루모르프, 또는 디티아논, 파목사돈, 시목사닐, 플루아지남, 족사미드, 메페녹삼 또는 클로로탈로닐, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드 또는 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘

으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물 II와 동시에, 즉 별도로 또는 함께, 상승작용적으로 유효한 양으로, 식물의 파종 전에 또는 후에, 또는 식물의 발아 전에 또는 후에 종자, 식물 또는 토양에 분무 또는 살포함으로써 적용하는 것을 포함하며, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르를 보조제로서 사용하지 않는, 하기 화학식 I의 에타복삼의 살진균성 효능을 증진시키는 방법.

<화학식 I>



#### 청구항 2.

a) 제1항에 따른 에타복삼, 및

b1) 활성 화합물 II로서, 마네브, 메탐, 메티람, 카프탄, 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈, 플루모르프, 족사미드, 제1항에 따른 화학식 IIa의 화합물, 또는 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘을 포함하는 군으로부터의 화합물

을 활성 성분으로서 상승작용적으로 유효한 양으로 포함하는 살진균성 혼합물.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 활성 화합물 II로서, 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈을 포함하는 살진균성 혼합물.

### 청구항 4.

제2항에 있어서, 활성 화합물 II로서, 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘을 포함하는 살진균성 혼합물.

### 청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 활성 화합물 I 및 II를 100:1 내지 1:100의 중량비로 포함하는 살진균성 혼합물.

### 청구항 6.

a) 제1항에 따른 에타복삼,

b) 제1항에 따른 b) 군의 활성 화합물 II, 및

c) 제1항에 따른 b) 군, 또는 인산  $H_3PO_3$ , 이의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 또는 이를 배출하는 유도체, 또는 구리 살진균제로부터의 추가의 활성 화합물 III

을 활성 성분로서 상승작용적으로 유효한 양으로 포함하는 3성분 살진균성 혼합물.

### 청구항 7.

제6항에 있어서, 활성 화합물 II로서, 피라클로스트로빈, 디티아논 또는 디메토모르프를 포함하는 3성분 살진균성 혼합물.

### 청구항 8.

제6항 또는 제7항에 있어서, 활성 화합물 III로서, 디메토모르프, 플루아지남 또는 피라클로스트로빈을 포함하는 3성분 살진균성 혼합물.

### 청구항 9.

제6항 또는 제7항에 있어서, 활성 화합물 III로서, 인산, 포세틸-Al 또는 구리 살진균제를 포함하는 3성분 살진균성 혼합물.

### 청구항 10.

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 100:1:2000 내지 100:1:5 내지 1:100:0.05 내지 1:100:20의 중량비로 활성 화합물 I:II:III을 포함하는 3성분 살진균성 혼합물.

### 청구항 11.

고상 또는 액상 담체 및 제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 조성물.

### 청구항 12.

진균, 이의 서식지 또는 진균의 공격에 대해 보호하고자 하는 식물, 토양 또는 종자를 유효량의 제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 또는 제11항에 따른 조성물로 처리하는, 유해 진균을 제어하는 방법.

### 청구항 13.

제12항에 있어서, 에타복삼 및 제2항에 따른 활성 화합물 II를 동시에, 즉 함께 또는 별도로 적용하거나, 또는 연속적으로 적용하는 방법.

### 청구항 14.

제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 1 내지 1000 g/100 kg의 양으로 포함하는 종자.

### 청구항 15.

유해 진균을 제어하는데 적합한 조성물을 제조하기 위한, 에타복삼 및 제2항에 따른 b) 군으로부터의 활성 화합물 III의 용도.

### 명세서

#### 기술분야

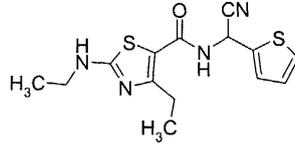
본 발명은,

a) 하기 화학식 I의 에타복삼인 활성 화합물 I을

b) 디티오카르바메이트, 예컨대 마네브, 만코제브, 메탐 또는 메티람, 술펜산 유도체, 예컨대 카프탄 또는 폴페트, 스트로 빌루린 유도체, 예컨대 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈, 신나מיד 및 유사체, 예컨대 디메토모르프 또는 플루모 르프, 또는 디티아논, 파목사돈, 시목사닐, 플루아지남, 족사미드, 메페독삼 또는 클로로탈로닐, N-(2-{4-[3-(4-클로로 페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드, N-(2-{4-[3-(4-클로로 페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-에탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드 또는 5-클로로-7-(4-메틸피 페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘

으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물 II와 동시에, 즉 별도로 또는 함께, 상승작용적으로 유효한 양으로, 식물의 과중 전에 또는 후에, 또는 식물의 발아 전에 또는 후에 종자, 식물 또는 토양에 분무 또는 살포함으로써 적용하는 것을 포함하며, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르를 보조제로서 사용하지 않는, 하기 화학식 I의 에타복삼의 살진균성 효능을 증진시키는 방법에 관한 것이다.

화학식 I



또한, 본 발명은 에타복삼과 b1) 군으로부터의 활성 화합물의 신규 상승작용 혼합물에 관한 것이며, 또한 이러한 혼합물을 포함하는 조성물, 및 이러한 혼합물을 제조하기 위한 화합물 I과 b1) 군으로부터의 활성 화합물의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

상기에서 성분 a)로서 언급된 화학식 I의 에타복삼, N-(시아노-2-티에닐메틸)-4-에틸-2-(에틸아미노)-5-티아졸카르복스아미드, 이의 제조 및 이의 유해 진균에 대한 활성은 문헌 (EP-A 639 574호)에 공지되어 있다.

상기에서 성분 b)로서 언급된 활성 화합물, 이의 제조 및 유해 진균에 대한 작용은 마찬가지로 일반적으로 공지되어 있다 (또한, <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html> 참조).

만코제브, 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) 아연 착물 (US 3 379 610호);

마네브, 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (US 2 504 404호);

메탐, 메틸디티오카르바미산 (US 2 791 605호);

메티람, 아연 암모니아이트 에틸렌비스(디티오카르바메이트) (US 3 248 400호);

크레속심-메틸, 메틸 (E)-메톡시이미노[α-(o-톨릴옥시)-o-톨릴]아세테이트 (EP-A 253 213호);

피라클로스트로빈, 메틸 N-{2-[1-(4-클로로페닐)-1H-피라졸-3-일옥시메틸]페닐}(N-메톡시)카르바메이트 (WO-A 96/01256호);

메페녹삼, 메틸 N-(메톡시아세틸)-N-(2,6-크실릴)-D-알라니네이트 (WO 96/01559호);

디메토모르프, 3-(4-클로로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)-1-모르폴린-4-일프로페논 (EP-A 120 321호);

플루모르프, 3-(4-플루오로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)-1-모르폴린-4-일프로페논 (EP-A 860 438호);

디티아논, 5,10-디옥소-5,10-디히드로나프토[2,3-b][1,4]디티인-2,3-디카르보닐트릴 (GB 857 383호);

파목사돈, (RS)-3-아닐리노-5-메틸-5-(4-페녹시페닐)-1,3-옥사졸리딘-2,4-디온;

페나미돈, (S)-1-아닐리노-4-메틸-2-메틸티오-4-페닐이미다졸린-5-온;

클로로탈로닐, 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴 (US 3 290 353호);

플루아지남, 3-클로로-N-[3-클로로-2,6-디니트로-4-(트리플루오로메틸)페닐]-5-(트리플루오로메틸)-2-피리딘아민 (문헌 [The Pesticide Manual, publ. The British Crop Protection Council, 10th ed. (1995), p. 474]);

족사미드, (RS)-3,5-디클로로-N-(3-클로로-1-에틸-1-메틸-2-옥소프로필)-p-톨루아미드 (CAS 번호 156052-68-5);

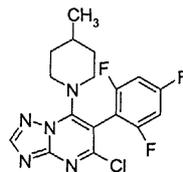
N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드 (WO 99/07674호); 및 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (WO 98/46607호).

WO 01/84930호에는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르를 포함하며 에타복삼에 더하여 b) 군으로부터의 추가 활성 화합물을 포함할 수 있는 에타복삼의 제형물이 개시되어 있다. 기재된 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르의 사용은 에타복삼의 살진균성 효능의 증가를 유발한다.

### 발명의 상세한 설명

마네브, 메탐, 메티람, 카프탄, 스트로빌루린 유도체, 예컨대 크레속심-메틸 또는 피라클로스트로빈, 플루모르프, 족사미드, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-메탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드, N-(2-{4-[3-(4-클로로페닐)프로프-2-이닐옥시]-3-메톡시페닐}에틸)-2-에탄술폰닐아미노-3-메틸부티르아미드, 및 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (하기 화학식 III)을 포함하는 b1) 군으로부터의 활성 화합물 II 중 하나와 에타복삼의 혼합물은 신규한 것이다.

화학식 III



살충제의 적용 비율을 최소화하기 위한 관점에서, 특정 제형 보조물의 사용과는 무관하게 에타복삼의 살진균성 효능을 증가시키는 것이 본 발명의 목적이었다.

본 발명자들은 이러한 목적이 시작 부분에서 규정한 방법 및 신규 혼합물에 의해 달성될 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 에타복삼 및 b) 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물을 동시에, 즉 혼합하여 또는 별도로 적용하거나, 에타복삼 및 b) 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물을 연속 적용할 경우, 식물병원성 유해 진균을 각각의 화합물보다 더 우수하게 제어할 수 있음 (상승작용 혼합물)을 발견하였다. 에타복삼을 b) 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물과 동시에, 즉 혼합하여 또는 별도로 적용함으로써, 살진균성 효능이 추가적인 방식으로 증가된다.

에타복삼과 b)군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물의 혼합물, 또는 에타복삼 및 b)군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물을 동시에, 즉 혼합하여 또는 별도로 적용하는 것은 특히 자낭균(*Ascomycetes*), 불완전균(*Deuteromycetes*), 난균(*Oomycetes*) 및 담자균(*Basidiomycetes*) 강으로부터의 광범위한 식물병원성 진균에 대해 매우 효과적이다. 이는 잎 살진균제, 종자 손질을 위한 살진균제 및 토양 작용 살진균제로서 작물 보호에 사용될 수 있다.

이는 특히 다양한 재배 식물, 예컨대 바나나, 면, 채소류 (예를 들어, 오이, 콩 및 호리병박), 대맥, 잔디, 귀리, 커피, 감자, 옥수수, 과일류, 벼, 호밀, 대두, 토마토, 포도나무, 소맥, 관상 식물, 사탕수수 및 또한 수많은 종자 상에서 다수의 진균을 제어하기 위해 중요하다.

이는 유리하게는 하기 식물병원성 진균을 제어하는데 적합하다.

곡류의 블루메리아 그라미니스(*Blumeria graminis*) (맥류흰가루병), 호리병박의 에리시페 시코라세아툼(*Erysiphe cichoracearum*) 및 스파에로테카 풀리기네아(*Sphaerotheca fuliginea*), 사과의 포도스파에라 류코트리카(*Podosphaera leucotricha*), 포도나무의 운시놀라 네카토르(*Uncinula necator*), 곡류의 푸치니아(*Puccinia*) 종, 면, 벼 및 잔디의 리조크토니아(*Rhizoctonia*) 종, 곡류 및 사탕수수의 우스틸라고(*Ustilago*) 종, 사과의 벤투리아 이나에쿠알리스(*Venturia inaequalis*), 곡류, 벼 및 잔디의 비폴라리스(*Bipolaris*) 및 드레크슬레라(*Drechslera*) 종, 소맥의 셉토리아(*Septoria*) 종, 딸기, 채소, 관상 식물 및 포도나무의 보트리티스 시네레아(*Botrytis cinerea*), 바나나, 땅콩 및 곡류의 미코스파에렐라

(*Mycosphaerella*) 종, 소맥 및 대맥의 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이데스(*Pseudocercospora herpotrichoides*) , 벼의 피리쿨라리아 오리제(*Pyricularia oryzae*), 대두의 파코프소라(*Phakopsora*) 종, 감자 및 토마토의 피토프토라 인페스탄스(*Phytophthora infestans*), 호리병박 및 홉의 슈도페로노스포라(*Pseudoperonospora*) 종, 포도나무의 플라스모파라 비티콜라(*Plasmopara viticola*), 과일 및 채소의 알테르나리아(*Alternaria*) 종 및 또한 푸사륨(*Fusarium*) 및 베르티실륨(*Verticillium*) 종.

이는 특히 난균 강으로부터의 유해 진균을 제어하는데 적합하다.

에타복삼과 b) 균으로부터의 하나 이상의 활성 화합물의 조합은 물질 (예를 들어, 나무, 종이, 도료 분산액, 섬유 및 식물) 의 보호 및 저장 제품의 보호시에 유해 진균, 예컨대 파에실로미세스 바리오티(*Paecilomyces variotii*)를 제어하는데 또한 적합하다.

에타복삼 및 b)균으로부터의 활성 화합물은 동시에, 즉 혼합하여 또는 별도로 적용되거나, 연속적, 순차적으로 적용될 수 있으며, 별도로 적용되는 경우에는 일반적으로 제어 측정의 결과상에 어떠한 영향도 없다.

본 발명에 따른 방법에서 에타복삼과 디티아논 및 디메토모르프 중 하나의 화합물의 조합이 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 스트로빌루린, 예컨대 크레속심-메틸, 또는 특히 피라클로스트로빈의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가로 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (화학식 III)의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가로 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 족사미드의 조합에 관한 것이다.

혼합물을 제조하는 경우에, 순수한 활성 화합물 I 및 II를 사용하는 것이 바람직하며, 여기에 유해 또는 기타 해충, 예컨대 곤충, 거미 또는 선충에 대한 추가의 활성 화합물 III, 또는 제조제 또는 성장 조절 활성 화합물 또는 비료가 필요에 따라 추가 활성 성분으로서 첨가될 수 있다.

상기 의미에서 추가의 적합한 활성 화합물 III은 특히 하기 c) 균으로부터 선택되는 살진균제이다.

- 아실알라닌, 예컨대 베날락실, 메탈락실, 오프레이스 또는 옥사딕실,
- 아민 유도체, 예컨대 알디모르프, 도딘, 도데모르프, 펜프로피모르프, 펜프로피딘, 구아자틴, 이민옥타딘, 스티록사민 또는 트리데모르프,
- 아닐리노피리미딘, 예컨대 피리메타닐, 메파니피람 또는 시프로디닐,
- 항생제, 예컨대 시클로헥시미드, 그리세오폴빈, 카수가마이신, 나타마이신, 폴리옥신 또는 스트렙토마이신,
- 아졸, 예컨대 비테르타놀, 브로모코나졸, 시프로코나졸, 디페노코나졸, 디니트로코나졸, 에폭시코나졸, 펜부코나졸, 플루퀸코나졸, 플루실라졸, 플루트리아폴, 헥사코나졸, 이마잘릴, 이프로코나졸, 메트코나졸, 미클로부타닐, 펜코나졸, 프로피코나졸, 프로클로라즈, 프로티오코나졸, 시메코나졸, 테부코나졸, 테트라코나졸, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리플루미졸 또는 트리티코나졸,
- 디카르복스이미드, 예컨대 이프로디온, 미클로졸린 또는 빈클로졸린,
- 디티오카르바메이트, 예컨대 페르밤, 나밤, 마네브, 만코제브, 메탐, 메티람, 프로피네브, 폴리카르바메이트, 티람, 지람 또는 지네브,
- 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 아닐라진, 베노밀, 보스칼리드, 카르벤다짐, 카르복신, 옥시카르복신, 시아조파미드, 다조메트, 디티아논, 파목사돈, 페나미돈, 페나리몰, 푸베리다졸, 플루톨라닐, 푸라메트피르, 이소프로티올란, 메프로닐, 누아리몰, 피코벤자미드, 프로베나졸, 피리페녹스, 피로퀼론, 퀴녹시펜, 실티오팜, 티아벤다졸, 티플루자미드, 티오파네이트-메틸, 티아디닐, 트리스클라졸 또는 트리포린,

- 구리 살진균제, 예컨대 보르도(Bordeaux) 혼합물, 구리 아세테이트, 구리 옥시클로라이드 또는 염기성 구리 술페이트,
- 니트로페닐 유도체, 예컨대 비나프크릴, 디노카프, 디노부톤 또는 니트로프탈-이소프로필,
- 페닐피롤, 예컨대 펜피클로닐 또는 플루디옥소닐,
- 황,
- 기타 살진균제, 예컨대 아시벤조칼-에스-메틸, 벤티아발리카르브, 카르프로파미드, 클로로탈로닐, 시플루페나미드, 시목사닐, 디클로메진, 디클로시메트, 디에토펜카르브, 에디펜포스, 펜헥사미드, 펜틴 아세테이트, 페녹사닐, 페림존, 플루아지남, 포세틸, 포세틸-알루미늄, 이프로발리카르브, 헥사클로로벤젠, 메트라페논, 펜시쿠론, 프로파모카르브, 인산, 프탈라이드, 툴클로포스-메틸, 퀴토젠 또는 족사미드,
- 스트로빌루린, 예컨대 아족시스트로빈, 디목시스트로빈, 플루옥사스트로빈, 크레속심-메틸, 메토미노스트로빈, 오리사스트로빈, 피콕시스트로빈, 피라클로스트로빈 또는 트리플록시스트로빈,
- 술펜산 유도체, 예컨대 카프타폴, 카프탄, 디클로플루아니드, 폴페트 또는 툴릴플루아니드,
- 신나마이드 및 유사 화합물, 예컨대 디메토모르프, 플루메토베르 또는 플루모르프.

통상적으로 사용되는 것은 에타복삼과 b) 군으로부터의 활성 화합물 II의 혼합물이다. 에타복삼과 두 활성 화합물 II 및 III의 혼합물은 특히 강한 살진균성 작용을 갖는다. 적합한 활성 화합물 II는 바람직하게는 b) 군에서 언급된 것이며, 적합한 추가의 활성 화합물 III은, b) 군의 활성 화합물에 더하여, 특히 인산  $H_3PO_3$ , 이의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 또는 이를 배출하는 유도체, 바람직하게는 에틸 포스포네이트 (일반명은 포세틸임) 및 에틸 포스포네이트 알루미늄 (일반명은 포세틸-Al임), 또는 구리 살진균제, 예컨대 보르도 혼합물, 구리 아세테이트, 구리 옥시클로라이드 또는 염기성 구리 술페이트이다.

본 발명에 따른 혼합물의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 플루아지남과 추가의 활성 화합물 III의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 피라클로스트로빈과 추가의 활성 화합물 III의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 디티아논과 추가의 활성 화합물 III의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 디메토모르프와 추가의 활성 화합물 III의 조합에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물의 추가의 특히 바람직한 일 실시양태는 에타복삼과 화학식 III의 화합물과 c) 군으로부터의 활성 화합물 III의 조합에 관한 것이다.

에타복삼 및 활성 화합물 II는 통상적으로 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 20:1 내지 1:50, 특히 10:1 내지 1:20의 중량비로 적용된다.

에타복삼과 화학식 III의 화합물의 조합물은 바람직하게는 20:1 내지 1:20, 특히 10:1 내지 1:10의 중량비로 존재한다.

추가의 활성 화합물 III은, 목적하는 경우, 바람직하게는 20:1 내지 1:20의 비율로 에타복삼에 첨가된다. 유리하게는, 인산 및 구리 살진균제가 또한 유의하게 더 많은 양으로 첨가될 수 있다. 3성분 혼합물에서, 활성 화합물 I:II:III는 바람직하게는 100:1:2000 내지 100:1:5 내지 1:100:0.05 내지 1:100:20의 비율로 존재한다.

화합물의 유형 및 목적하는 효과에 따라, 본 발명에 따른 혼합물의 적용률은 5 g/ha 내지 2000 g/ha, 바람직하게는 50 내지 1750 g/ha, 특히 50 내지 1500 g/ha이다.

이에 상응하게, 에타복삼의 적용률은 일반적으로 1 내지 750 g/ha, 바람직하게는 10 내지 500 g/ha, 특히 20 내지 250 g/ha이다.

이에 상응하게, 활성 화합물 II의 적용률은, 이의 유형에 따라, 일반적으로 1 내지 2000 g/ha, 바람직하게는 10 내지 1500 g/ha, 특히 40 내지 1200 g/ha이다. 화학식 III의 화합물의 적용률은 통상적으로 5 g/ha 내지 1000 g/ha, 바람직하게는 50 내지 900 g/ha, 특히 40 내지 750 g/ha이다.

종자의 처리에 있어서, 혼합물의 적용률은 일반적으로 1 내지 1000 g/종자 100 kg, 바람직하게는 1 내지 750 g/100 kg, 특히 5 내지 500 g/100 kg이다.

유해 진균을 제어하는 방법은 에타복삼 및 b) 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물 또는 에타복삼과 b) 군으로부터의 하나 이상의 활성 화합물의 혼합물을 식물의 파종 전에 또는 후에, 또는 식물의 발아 전에 또는 후에 종자, 식물 또는 토양에 분무 또는 살포함으로써 별도 또는 혼합 적용하여 수행되며, 여기서 활성 화합물 II가 b1) 군에 속하지 않는 경우에는 보조제로서 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르가 사용되지 않는다.

본 발명에 따른 혼합물, 또는 에타복삼 및 b1) 군으로부터의 활성 화합물은 통상적인 제형, 예를 들어 용액, 유상액, 현탁액, 가루, 분말, 페이스트 또는 과립으로 전환될 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 제형을 위한 적합한 보조제로는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르가 포함된다. 사용 형태는 특별히 의도하는 목적에 따라 달라지며, 각각의 경우에 본 발명에 따른 화합물의 미세하고 고른 분포가 확보되어야 한다.

제형은 공지된 방식으로, 예를 들어 목적하는 경우에 유화제 및 분산제를 사용하여 용매 및/또는 담체로 활성 화합물을 증량함으로써 제조될 수 있다. 이러한 목적에 적합한 용매/보조제로는 본질적으로 하기 물질이 있다.

- 물, 방향족 용매 (예를 들어, 솔베소(Solvesso) 제품, 크실렌), 파라핀 (예를 들어, 미네랄 오일 분획물), 알코올 (예를 들어, 메탄올, 부탄올, 펜탄올, 벤질 알코올), 케톤 (예를 들어, 시클로헥사논, 감마-부티로락톤), 피롤리돈 (NMP, NOP), 아세테이트 (글리콜 디아세테이트), 글리콜, 지방산 디메틸아미드, 지방산 및 지방산 에스테르. 또한 원칙적으로, 용매 혼합물이 사용될 수 있음.

- 담체, 예컨대 분쇄된 천연 광물 (예를 들어, 고령토, 점토, 활석, 백악) 및 분쇄된 합성 광물 (예를 들어, 고분산 실리카, 실리케이이트); 유화제, 예컨대 비이온발생성(nonionogenic) 및 음이온성 유화제 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌 지방 알코올 에테르, 알킬술포네이트 및 아릴술포네이트) 및 분산제, 예컨대 리그노술폜아이트 페액 및 메틸셀룰로오스.

사용되는 적합한 계면활성제로는 리그노술폜산, 나프탈렌술폜산, 페놀술폜산, 디부틸나프탈렌술폜산, 알킬아릴술폜네이트, 알킬 술페이트, 알킬술포네이트, 지방 알코올 술페이트, 지방산 및 황산화 지방 알코올 글리콜 에테르의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염, 또한 술폰화 나프탈렌 및 나프탈렌 유도체와 포름알데히드와의 축합물, 나프탈렌 또는 나프탈렌술폜산과 페놀 및 포름알데히드와의 축합물, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 에톡시화 이소옥틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 알킬페닐 폴리글리콜 에테르, 트리부틸페닐 폴리글리콜 에테르, 트리스테아릴페닐 폴리글리콜 에테르, 알킬아릴 폴리테르 알코올, 알코올 및 지방 알코올 에틸렌 옥시드 축합물, 에톡시화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 에톡시화 폴리옥시프로필렌, 라우릴 알코올 폴리글리콜 에테르 아세탈, 소르비톨 에스테르, 리그노술폜아이트 페액 및 메틸셀룰로오스가 있다.

직접 분무가능한 용액, 유상액, 페이스트 또는 오일 분산액의 제조에 적합한 물질은 중간 내지 고비점 미네랄 오일 분획물, 예컨대 케로센 오일 또는 디젤 오일, 또한 콜 타르 오일 및 식물 또는 동물 유래의 오일, 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 파라핀, 테트라히드로나프탈렌, 알킬화 나프탈렌 또는 이의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 이소포론, 극성이 높은 용매, 예를 들어 디메틸 술폰, N-메틸피롤리돈 및 물이다.

확산되며 살포가능한 제품을 위한 분말인 물질은 활성 물질을 고형 담체와 혼합 또는 동반 분쇄함으로써 제조될 수 있다.

과립, 예를 들어 코팅된 과립, 함침된 과립 및 균질 과립은 활성 화합물을 고형 담체에 바인딩함으로써 제조될 수 있다. 고형 담체의 예로는 토류 광물, 예컨대 실리카 겔, 실리케이트, 활석, 고령토, 아타클레이, 석회암, 석회, 백악, 교회점토, 황토, 점토, 백운암, 규조토, 황산칼슘, 황산마그네슘, 산화마그네슘, 분쇄된 합성 물질, 비료, 예컨대 황산암모늄, 인산암모늄, 질산암모늄, 요소, 및 식물 유래의 제품, 예컨대 곡물 분(meal), 나무 껍질 분, 목 분 및 땅콩껍질 분, 셀룰로오스 분말 및 기타 고형 담체가 있다.

종자를 처리하기 위한 제형은 바인더 및/또는 겔화제, 및 적절한 경우 착색제를 부가적으로 포함할 수 있다.

바인더는 처리 후에 종자 상의 활성 화합물의 점착을 증가시키기 위해 첨가될 수 있다. 적합한 바인더는, 예를 들어 EO/PO 블록 공중합체 계면활성제, 및 또한 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌아민, 폴리에틸렌아미드, 폴리에틸렌이민 (루파솔(Lupasol®), 폴리민(Polymin®)), 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 킬로스 및 이러한 중합체의 공중합체이다. 적합한 겔화제는, 예를 들어 카라긴 (사티아겔(Satiagel®))이 있다.

일반적으로, 제형물은 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 중량%의 활성 화합물을 포함한다. 활성 화합물은 90% 내지 100%, 바람직하게는 95% 내지 100%의 순도 (NMR 스펙트럼으로 측정됨)로 사용된다.

바로 사용가능한(ready-to-use) 제제 중 활성 화합물 농도는 비교적 광범위하게 다양할 수 있다. 일반적으로, 이는 0.0001 내지 10%, 바람직하게는 0.01 내지 1%이다.

양호한 결과로, 활성 화합물은 또한 초저부피(ultra low volume) (ULV) 방법에 의해 적용될 수 있으며, 95 중량% 초과 활성 화합물 또는 심지어 첨가제가 없이 활성 화합물을 포함하는 제형물을 적용할 수 있다.

종자의 처리를 위해, 본 제형물은 2배 내지 10배 희석 후에, 바로 사용가능한 제제 중 활성 화합물 농도가 0.01 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%로 생성된다.

하기는 제형의 예이다.

#### 1. 물로 희석하기 위한 제형

##### A) 수용성 농축액 (SL, LS)

활성 화합물 10 중량부를 물 또는 수용성 용매 90 중량부 중에 용해시킨다. 별법으로는, 습윤제 또는 기타 보조제를 첨가한다. 물로 희석하면 활성 화합물이 용해된다. 이러한 방식으로, 활성 화합물의 함량이 10 중량%인 제형을 수득한다.

##### B) 분산성 농축액 (DC)

분산제, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈 10 중량부의 첨가와 함께 활성 화합물 20 중량부를 시클로헥산 70 중량부 중에 용해시킨다. 물로 희석하면 분산액이 생성된다. 활성 화합물 함량은 20 중량%이다.

##### C) 유화성 농축액 (EC)

칼슘 도데실벤젠술포네이트 및 피마자유 에톡실레이트 (각각의 경우, 5 중량부)의 첨가와 함께 활성 화합물 15 중량부를 크실렌 75 중량부 중에 용해시킨다. 물로 희석하면 유상액이 생성된다. 제형은 활성 화합물 함량이 15 중량%이다.

##### D) 유상액 (EW, EO, ES)

칼슘 도데실벤젠술포네이트 및 피마자유 에톡실레이트 (각각의 경우, 5 중량부)의 첨가와 함께 활성 화합물 25 중량부를 크실렌 35 중량부 중에 용해시킨다. 상기 혼합물을 유화기 (울트라투락스(Ultraturax))를 사용하여 물 30 중량부 중에 도입하여, 균질 유상액으로 제조한다. 물로 희석하면 유상액이 생성된다. 제형은 활성 화합물 함량이 25 중량%이다.

##### E) 현탁액 (SC, OD, FS)

교반 볼 밀에서, 활성 화합물 20 중량부를 분산제 및 습윤제 10 중량부, 및 물 또는 유기 용매 70 중량부의 첨가와 함께 분쇄하여, 미세한 활성 화합물 현탁액을 제조한다. 물로 희석하면 활성 화합물의 안정한 현탁액이 생성된다. 제형 중 활성 화합물의 함량은 20 중량%이다.

F) 수분산성 과립 및 수용성 과립 (WG, SG)

분산제 및 습윤제 50 중량부의 첨가와 함께 활성 화합물 50 중량부를 미세하게 분쇄하고, 전문 설비 (예를 들어, 압출, 분무 탭, 유동 층)를 사용하여 수분산성 또는 수용성 과립으로 제조한다. 물로 희석하면 활성 화합물의 안정한 분산액 또는 용액이 생성된다. 제형은 활성 화합물 함량이 50 중량%이다.

G) 수분산성 분말 및 수용성 분말 (WP, SP, SS, WS)

로터-스테이터 밀(rotor-stator mill)에서 분산제, 습윤제 및 실리카 겔 25 중량부의 첨가와 함께 활성 화합물 75 중량부를 분쇄한다. 물로 희석하면 활성 화합물의 안정한 분산액 또는 용액이 생성된다. 활성 화합물 함량은 75 중량%이다.

H) 겔 제형

볼 밀에서, 활성 화합물 20 중량부, 분산제 10 중량부, 겔화제 1 중량부 및 물 또는 유기 용매 70 중량부를 분쇄하여, 미세한 현탁액을 제조한다. 물로 희석하면 활성 화합물 함량이 20 중량%인 안정한 현탁액이 수득된다.

2. 희석하지 않고 적용되는 제품

I) 살포가능한 분말 (DP, DS)

활성 화합물 5 중량부를 미세하게 분쇄하고, 미분된 카올린 95%와 잘 혼합한다. 이로써 활성 화합물 함량이 5 중량%인 살포가능한 제품이 생성된다.

J) 과립 (GR, FG, GG, MG)

활성 화합물 0.5 중량부를 미세하게 분쇄하고, 담체 99.5%와 조합한다. 현행의 방법으로는 압출, 분무건조 또는 유동층 방법이 있다. 이로써 활성 화합물 함량이 0.5 중량%인 희석하지 않고 적용되는 과립이 생성된다.

K) ULV 용액 (UL)

활성 화합물 10 중량부를 유기 용매, 예를 들어 크실렌 90 중량부 중에 용해시킨다. 이로써 활성 화합물 함량이 10 중량%인 희석하지 않고 적용되는 제품이 생성된다.

종자 처리를 위해서는, 통상적으로 수용성 농축액 (LS), 현탁액 (FS), 살포가능한 분말 (DS), 수분산성 및 수용성 분말 (WS, SS), 유상액 (ES), 유화성 농축액 (EC) 및 겔 제형 (GF)이 사용된다. 이러한 제형은 희석되지 않은 형태, 또는 바람직하게는 희석된 형태로 종자에 적용될 수 있다. 적용은 파종 전에 수행될 수 있다.

종자 처리를 위해 FS 제형을 사용하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 이러한 제형은 활성 화합물 1 내지 800 g/l, 계면활성제 1 내지 200 g/l, 항응결제 0 내지 200 g/l, 바인더 0 내지 400 g/l, 착색제 0 내지 200 g/l, 및 용매, 바람직하게는 물을 포함한다.

활성 화합물은 그 자체로써, 그의 제형의 형태로 또는 그부터 제조된 사용 형태, 예를 들어 직접 분무가능한 용액, 분말, 현탁액 또는 분산액, 유상액, 오일 분산액, 페이스트, 살포가능한 제품, 확산시키기 위한 물질, 또는 과립의 형태로, 분무, 아토마이징(atomizing), 살포, 확산 또는 푸어링(pouring)을 사용하여 사용될 수 있다. 사용 형태는 의도하는 목적에 따라 달라지며, 각각의 경우에 본 발명에 따른 활성 화합물의 가장 미분된 가능한 분산이 확보되도록 의도된다.

수성 사용 형태는 물을 첨가함으로써 유상액 농축액, 페이스트 또는 습윤성 분말 (분무가능한 분말, 오일 분산액)으로부터 제조될 수 있다. 유상액, 페이스트 또는 오일 분산액의 제조를 위해, 물질 그 자체 또는 오일 또는 용매 중에 용해시킨 물질

은 습윤제, 접촉부여제, 분산제 또는 유화제를 사용하여 물 중에 균질화될 수 있다. 그러나, 또한 활성 물질, 습윤제, 접촉부여제, 분산제 또는 유화제, 및 필요에 따라 용매 또는 오일로 구성된 농축액을 제조할 수 있으며, 이러한 농축액은 물로 희석하기에 적합하다.

바로 사용가능한 제제 중 활성 화합물 농도는 비교적 광범위하게 다양할 수 있다. 일반적으로, 이는 0.0001 내지 10%, 바람직하게는 0.01 내지 1%이다.

또한 활성 화합물은 초저부피 방법 (ULV)에 성공적으로 사용될 수 있으며, 95 중량% 초과 활성 화합물을 포함하는 제형을 적용하거나, 또는 심지어 첨가제가 없이 활성 화합물을 적용하는 것이 가능하다.

다양한 종류의 오일, 습윤제, 보조제, 제조제, 살진균제, 다른 살충제, 또는 살균제가 활성 화합물에 첨가될 수 있으며, 심지어 적절한 경우에는 사용 직전까지 첨가되지 않을 수 있다 (탱크 혼합). 이러한 작용제는 1:100 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 10:1의 중량비로 본 발명에 따른 조성물과 혼합될 수 있다.

이러한 관점에서 적합한 보조제는 구체적으로는, 유기적으로 개질된 폴리실록산, 예를 들어 브레이크 트루(Break Thru) S 240<sup>®</sup>; 알코올 알콕실레이트, 예를 들어 아트플러스(Atplus) 245<sup>®</sup>, 아트플러스 MBA 1303<sup>®</sup>, 플루라팍(Plurafac) LF 300<sup>®</sup> 및 루텐솔(Lutensol) ON 30<sup>®</sup>; EO/PO 블록 중합체, 예를 들어 플루로닉(Pluronic) RPE 2035<sup>®</sup> 및 제나폴(Genapol) B<sup>®</sup>; 알코올 에톡실레이트, 예를 들어 루텐솔 XP 80<sup>®</sup>; 및 나트륨 디옥틸술포숙시네이트, 예를 들어 레오펜(Leophen) RA<sup>®</sup>이다.

화합물 I 및 II 또는 혼합물 또는 상응하는 제형물은 유해 진균, 유해 진균이 없는 상태로 두고자 하는 식물, 종자, 토양, 구역, 물질 또는 공간을 살진균성으로 유효한 양의 혼합물, 또는 별도 적용의 경우에는 살진균적으로 유효한 양의 화합물 I 및 II로 처리함으로써 적용된다. 적용은 유해 진균에 의해 감염되기 전에 또는 후에 수행될 수 있다.

화합물 및 혼합물의 살진균 작용은 하기 시험에 의해 예시된다.

### 실시예

활성 화합물을, 아세톤 및/또는 DMSO 및 유화제 유니페롤(Uniperol<sup>®</sup>) EL (유화 및 분산 작용이 있는 에톡시화 알킬페놀 기재 습윤제)의 혼합물을 99 대 1의 용매/유화제 부피비로 사용하여 10 ml로 만들어진, 활성 화합물 25 mg이 있는 스톱 용액으로 함께 또는 별도로 제조하였다. 그 후, 혼합물을 물을 사용하여 100 ml로 만들었다. 상기 스톱 용액을 하기에 나타낸 활성 화합물의 농도로 기재된 용매/유화제/혼합물로 희석하였다.

활성 화합물인 피라클로스트로빈, 파목사돈, 플루아지남 및 족사미드를 상업적으로 입수가 가능한 제형으로 사용하였다.

감염된 잎 면적의 가지적으로 측정되는 백분율을 비처리 대조군의 % 효능으로 전환하였다.

효능 (E)은 하기와 같은 아보트(Abbot)의 식을 사용하여 계산되었다.

$$E = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

(상기 식에서,

$\alpha$ 는 처리된 식물의 % 살진균성 감염에 상응하고,

$\beta$ 는 비처리된 식물 (대조군)의 % 살진균성 감염에 상응함)

효능 0은 처리된 식물의 감염 수준이 비처리 대조군 식물의 감염 수준에 상응함을 의미하며, 효능 100은 처리된 식물이 감염되지 않았음을 의미한다.

활성 화합물의 혼합물의 예상 효능은 콜비(Colby)의 식 (문헌 [Colby, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds, 15, 20-22, 1967] 참조)을 사용하여 결정하였으며, 관찰 효능과 비교하였다.

콜비의 식

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

(상기 식에서,

E는 농도 a 및 b의 활성 화합물 A 및 B의 혼합물을 사용하는 경우에 비처리 대조군의 %로 나타낸 예상 효능이고,

x는 농도 a의 활성 화합물 A를 사용하는 경우에 비처리 대조군의 %로 나타낸 효능이고,

y는 농도 b의 활성 화합물 B를 사용하는 경우에 비처리 대조군의 %로 나타낸 효능임)

I. 온실 시험

사용예 1 - 플라스모파라 비티콜라에 의해 유발되는 포도나무의 노균병(peronospora)에 대한 보호 적용 7일에서의 효능

화분에 심은 포도나무의 잎에 하기에 나타난 활성 화합물의 농도를 갖는 수성 현탁액을 흐를 때까지 분무하였다. 물질의 존속을 평가할 수 있도록, 분무 코팅을 건조시킨 후, 식물을 온실에서 7일 동안 두었다. 그리고 나서 잎을 플라스모파라 비티콜라의 수성 유주자(zoospore) 현탁액으로 접종하였다. 그 후, 포도나무를 처음에는 물-증기-포화실에 24℃에서 48시간 동안 둔 후, 온실에 20 내지 30℃의 온도에서 5일 동안 두었다. 상기 시간 후, 포자낭성 발진을 촉진하기 위해, 식물을 습실에 16시간 동안 다시 두었다. 그 후, 잎 하부에서 감염의 발생의 정도를 가시적으로 측정하였다.

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
1	- (대조군)	-		0 (90% 감염)	
2	에타복삼 I	16		44	
		4		22	
3	II-1	1		0	
		4		22	
4	디메토모르프 II-2	0.25		0	
		4		0	
5	시복사닐 II-3	4		0	
6	플루아지남 II-4	63		22	
7	I + II-1	1 + 0.25	4:1	44	0
8	I + II-1	1 + 4	1:4	56	0
9	I + II-2	16 + 4	4:1	94	44
10	I + II-2	4 + 4	1:1	78	22
11	I + II-3	16 + 4	4:1	99	44
12	I + II-4	16 + 63	1:4	67	57

사용예 2 - 플라스모파라 비티콜라에 의해 유발되는 포도나무의 노균병에 대한 효능, 보호 적용

화분에 심은 포도나무의 잎에 하기에 나타난 활성 화합물의 농도를 갖는 수성 현탁액을 흐를 때까지 분무하였다. 분무 코팅이 건조될 수 있도록 식물을 온실에 3일 동안 두었다. 그 후, 잎을 플라스모파라 비티콜라의 수성 유주자 현탁액으로 접종하였다. 그 후, 포도나무를 처음에는 물-증기-포화실에 24℃에서 48시간 동안 둔 후, 온실에 20 내지 30℃의 온도에서 5일 동안 두었다. 상기 시간 후, 포자낭성 발진을 촉진하기 위해, 식물을 습실에 16시간 동안 다시 두었다. 그 후, 잎 하부에서 감염의 발생의 정도를 가시적으로 측정하였다.

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
13	- (대조군)	-		0 (77% 감염)	
14	에타복삼 I	1		61	
15	마네브 II-5	1		0	
16	I + II-5	1 + 1	1:1	81	61

**사용예 3 - 피토프토라 인페스탄스에 의해 유발되는 토마토의 역병(late blight)에 대한 활성, 보호 적용**

화분에 심은 토마토 식물의 잎에 하기에 나타난 활성 화합물의 농도를 갖는 수성 현탁액을 흐를 때까지 분무하였다. 활성 화합물 코팅이 건조되도록 식물을 온실에 약 20°C에서 3일 동안 둔 후, 잎을 피토프토라 인페스탄스의 수성 포자낭 현탁액으로 접종하였다. 그 후, 식물을 처음에는 18 내지 20°C의 온도의 물-증기-포화실에 두었다. 6일 후, 처리되지 않았지만 감염된 대조군 식물의 역병이 감염이 %로 가시적으로 측정될 수 있는 정도로 발생되었다.

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
17	-(대조군)	-		0 (90% 감염)	
18	에타복삼 I	16		33	
19	디메토모르프 II-2	16 4		22 0	
20	I + II-2	16 + 4	4:1	56	33
21	I + II-2	16 + 16	1:1	67	48

**II. 마이크로타이터(microtiter) 시험**

하기 사용예를 위해, 활성 화합물을 별도로 농도가 DMSO 중 10000 ppm인 스톡 용액으로 별도로 제형화시켰다.

활성 화합물인 에폭시코나졸, 파목사돈, 플루아지남 및 족사미드를 상업적으로 입수가 가능한 제형으로 사용하였으며, 물로 예비희석하여 10000 ppm 스톡 용액을 수득하였다.

스톡 용액을 해당 비율에 따라 혼합하고, 마이크로타이터 판 (MTP) 상에 피펫팅하고, 수성 맥아 기재 진균 영양 배지를 사용하여 언급된 활성 화합물 농도로 희석하였다. 그 후, 해당 병원균의 수성 포자 현탁액을 첨가하였다. 상기 판을 온도 18°C의 물-증기-포화실에 두었다. MTP는 접종 7일 후에 흡광 광도계를 사용하여 405 nm에서 측정되었다.

측정된 파라미터를 활성 화합물이 없는 변형 대조군의 성장 및 진균과 활성 화합물이 없는 0 수치와 비교하여, 각각의 활성 화합물에서 병원균의 % 상대 성장률을 계산하였다.

**사용예 4 - 회색곰팡이병(gray mold)의 원인 유기체인 보트리티스 시네레아에 대한 마이크로타이터 시험에서의 활성**

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
22	에타복삼 I	63		11	
		32		0	
		4		0	
		2		0	
		1		0	
23	디메토모르프 II-2	63		9	
24	페라클로스트로빈 II-6	0.5		22	
25	족사미드 II-7	32		23	
26	플루모르프 II-8	63		16	
27	만코제브 II-9	4		30	
28	플레트 II-10	1		38	
29	I + II-2	63 + 63	1:1	60	19
30	I + II-6	2 + 0.5	4:1	48	22
31	I + II-7	32 + 32	1:1	56	23
32	I + II-8	63 + 63	1:1	47	25
33	I + II-9	4 + 4	1:1	79	30
34	I + II-10	1 + 1	1:1	65	38

**사용예 5 - 벼 도열병(rice blast)의 원인 유기체인 피리쿨라리아 오리제에 대한 마이크로타이터 시험에서의 활성**

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
35	에타복삼 I	63		56	
		16		41	
		8		18	
		0.25		0	
		0.125		0	
36	디메토르프 II-2	4		6	
37	플루모르프 II-8	16		11	
38	플베트 II-10	1		20	
39	팜옥사돈 II-11	0.5		64	
40	포세탈 -AI II-12	63		8	
41	족사미드 II-13	8		10	
42	I + II-2	16 + 4	4:1	60	44
43	I + II-8	16 + 16	1:1	67	47
44	I + II-10	0.25 + 1	1:4	44	20
45	I + II-11	0.125 + 0.5	1:4	76	64
46	I + II-12	63 + 63	1:1	78	59
47	I + II-13	8 + 8	1:1	90	26

사용예 6 - 셉토리아 반점 및 무늬병(*Septoria speckled leaf blotch*)의 원인 유기체인 셉토리아 트리티시(*Septoria tritici*)에 대한 마이크로타이터 시험에서의 활성

번호	활성 화합물	Conc. [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
48	에타복삼 I	16		0	
		4		0	
		0.125		0	
49	만코제브 II-9	1		29	
50	플베트 II-10	4		54	
51	메티람 II-14	4		19	
52	디티아논 II-15	0.125		35	
53	I + II-9	4 + 1	4:1	54	29
54	I + II-10	16 + 4	4:1	100	54
55	I + II-14	16 + 4	4:1	91	19

번호	활성 화합물	농도 [ppm]	비율	관찰된 효능 (%)	콜비에 따라 계산된 효능 (%)
56	I + II-15	0.125 + 0.125	1:1	60	35

상기 시험 결과는 강한 상승작용으로 인해, 본 발명에 따른 혼합물의 효능이 콜비의 식을 사용하여 예측된 것보다 매우 더 높음이 나타났다.