(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
A01N 37/52
A01N 47/24

(11) 공개번호 특2000-0065009
(43) 공개일자 2000년11월06일

(21) 출원번호 10-1998-0708546
(22) 출원일자 1998년10월24일
번역문제출일자 1998년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1997/02015 (87) 국제공개번호
(86) 국제출원출원일자 1997년04월22일 (87) 국제공개일자
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 폴란드 루마니아

(30) 우선권주장 196 16 724.8 1996년04월26일 독일(DE)
196 17 232.2 1996년04월30일 독일(DE)
196 35 511.7 1996년09월02일 독일(DE)
(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자 뮐러, 루트
독일 데-67159 프리델샤임 폰-비저-스트라쎄 1
바이어, 헤르버트
독일 데-68159 만하임 데 3.4
자우터, 헤르버트
독일 데-68167 만하임 네카르프로메나데 20
암메르만, 에베르하르트
독일 데-64646 헤펜하임 폰-가게른-스트라쎄 2
로젠츠, 기젤라
독일 데-67434 함바흐 에를렌베크 13
스트라트만, 지크프리트
독일 데-67117 림부르거호프 도너스베르크스트라쎄 9
자우르, 라인홀트
독일 데-67459 뵐-이겔하임 쾨니히스베르거 스트라쎄 9
쉘베르거, 클라우스
독일 데-67161 괸하임 트라미네르베크 2
레옌데커, 요아힘
독일 데-68526 라덴부르크 슈탈뷜링 79
(74) 대리인 김영, 장수길

심사청구 : 없음

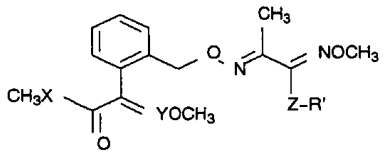
(54) 살진균제혼합물

요약

본 발명은

a) 하기 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는)

<화학식 I>



(상기식에서, 치환체

X는 산소 또는 아미노(NH)이고,

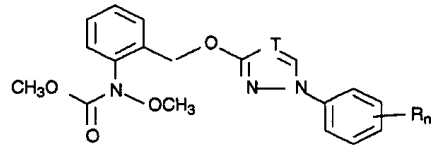
Y는 CH 또는 N이고,

Z는 산소, 황, 아미노(NH) 또는 C_1-C_4-알킬아미노(N-C_1-C_4-알킬)이고,

R'는 C_1-C_6-알킬, C_1-C_6-할로겐화 알킬, C_3-C_6-알케닐, C_2-C_6-할로겐화 알케닐, C_3-C_6-알키닐, C_3-C_6-할로겐화 알키닐, C_3-C_6-시클로알킬메틸, 또는 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있고(거나) 1개 내지 3개의 시아노, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-할로겐화 알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로겐화 알콕시 및 C_1-C_4-알킬티오 라디칼을 포함할 수 있는 벤질임)

b) 하기 화학식 II의 카르바메이트 및

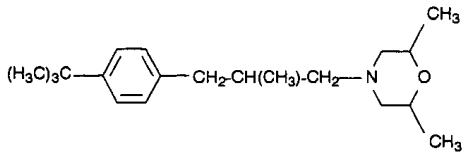
<화학식 II>



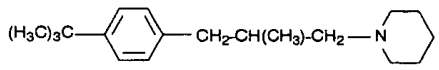
(상기식에서, T는 CH 또는 N이고, n은 0, 1 또는 2이고, R은 할로겐, C_1-C_4-알킬 또는 C_1-C_4-할로겐화 알킬이고, n이 2인 경우에 라디칼 R은 다를 수 있음)

c) 하기 화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc의 군으로부터 선택된 모르폴린 또는 피페리딘 유도체 III을

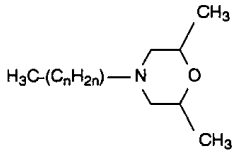
<화학식 IIIa>



<화학식 IIIb>



<화학식 IIIc>



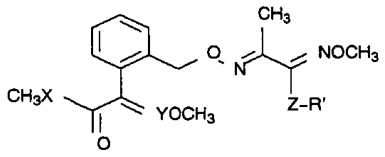
상승 작용 활성량으로 포함하는 살진균제 혼합물에 관한 것이다.

명세서

본 발명은

a) 하기 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는)

화학식 I



(상기식에서, 치환체

X는 산소 또는 아미노(NH)이고,

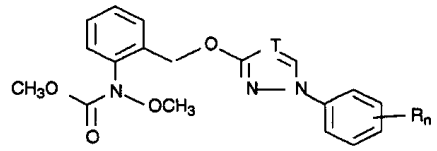
Y는 CH 또는 N이고,

Z는 산소, 황, 아미노(NH) 또는 C_1-C_4-알킬아미노(N-C_1-C_4-알킬)이고,

R'는 C_1-C_6-알킬, C_1-C_6-할로알킬, C_3-C_6-알케닐, C_2-C_6-할로알케닐, C_3-C_6-알키닐, C_3-C_6-할로알키닐, C_3-C_6-시클로알킬메틸, 또는 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있고(거나) 이에 1개 내지 3개의 시아노, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알콕시 및 C_1-C_4-알킬티오 라디칼이 부착될 수 있는 벤질임)

b) 하기 화학식 II의 카르바메이트 및

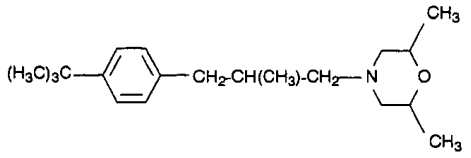
화학식 II



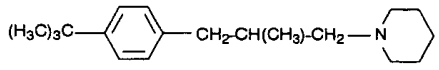
(상기식에서, T는 CH 또는 N이고, n은 0, 1 또는 2이고, R은 할로겐, C_1-C_4-알킬 또는 C_1-C_4-할로알킬이고, n이 2인 경우에 라디칼 R은 다를 수 있음)

c) 하기 화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc의 군으로부터 선택된 모르폴린 또는 피페리딘 유도체 III을 상승 작용 활성량으로 포함하는 살진균제 혼합물에 관한 것이다.

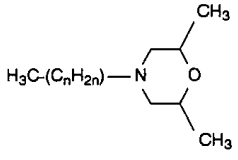
화학식 IIIa



화학식 IIIb



화학식 IIIc



[n = 10, 11, 12 (60-70 %) 또는 13]

또한, 본 발명은 화합물 I 및(또는) II 및 III의 혼합물을 사용하여 유해 진균을 방제하는 방법 및 상기 혼합물의 제조를 위한 화합물 I 및(또는) II 및 화합물 III의 용도에 관한 것이다.

상기 화학식 I의 화합물, 이의 제조 방법 및 유해 진균에 대한 작용이 하기 공보에 개시되어 있다 (WO-A 95/21,153호, WO-A 95/21,154호, DE-A 195 28 651.0).

화학식 II의 화합물, 이의 제조 방법 및 유해 진균에 대한 작용이 WO-A 96/01,256호 및 WO-A 96/01,258호에 개시되어 있다.

모르폴린 또는 피페리딘 유도체 III(IIIa: 관용명: 펜프로피모르프(fenpropimorph), US-A 4,202,894호; IIIb: 관용명: 펜프로피딘(fenpropidin), US-A 4,202,894호; IIIc: 관용명: 트리데모르프(tridemorph), DE-A 11 64 152호), 이의 제조 방법 및 유해 진균에 대한 작용이 또한 개시되어 있다.

본 발명의 목적은 시용률의 감소 및 공지된 화합물의 작용 스펙트럼의 개선을 위하여 시용된 활성 성분(상승 작용 혼합물)의 총량이 감소되고 유해 진균에 대한 작용성이 개선된 혼합물을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명자들은 상기 목표가 처음에 정의된 혼합물에 의해 달성됨을 알게 되었다. 또한, 본 발명자들은 개개의 화합물이 사용되는 경우 보다는 화합물 I 및(또한) II 및 화합물 III을 동시에 함께 또는 개별적으로 시용함으로써 또는 화합물 I 및(또한) II 및 화합물 III을 연속으로 사용함으로써 유해 진균을 보다 우수하게 방제할 수 있음을 알게 되었다.

구체적으로, 화학식 I은 X는 산소이고, Y는 CH이거나, X는 아미노이고 Y는 N인 옥심 에테르를 나타낸다.

또한, 바람직한 화합물 I은 Z가 산소인 것이다.

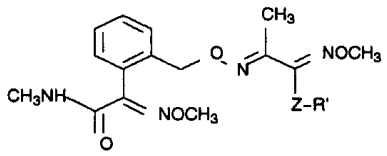
그와 동시에, 바람직한 화합물 I은 R'가 알킬 또는 벤질인 것이다.

본 발명에 따른 상승 작용 혼합물로 사용하기에 특히 바람직한 것은 다음 표에 나타난 화합물 I이다.

<표 1>

각 화합물에 대한 ZR'가 표 A와 일치하는 화학식 IA의 화합물

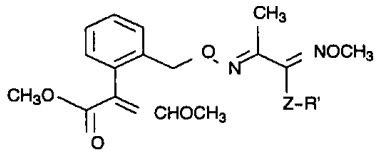
화학식 IA



<표 2>

각 화합물에 대한 ZR'가 표 A와 일치하는 화학식 IB의 화합물

화학식 IB



[표 A]

번호	ZR'
I.1	O-$CH_2CH_2CH_3$
I.2	O-$CH(CH_3)_2$
I.3	O-$CH_2CH_2CH_2CH_3$
I.4	O-$CH(CH_3)CH_2CH_3$
I.5	O-$CH_2CH(CH_3)_2$
I.6	O-$C(CH_3)_3$

I.7	S-C(CH_3)$_3$
I.8	O-CH(CH_3)$CH_2CH_2CH_3$
I.9	O-CH_2C(CH_3)$_3$
I.10	O-CH_2C(Cl)=CCl_2
I.11	O-CH_2CH=CH-Cl(트란스)
I.12	O-CH_2C(CH_3)=CH_2
I.13	O-CH_2-(시클로프로필)
I.14	O-CH_2-C_6H_5
I.15	O-CH_2-[4-F-C_6H_4]
I.16	O-CH_2CH_3
I.17	O-CH(CH_2CH_3)$_2$

C=Y 이중 결합에 대하여, 화학식 I의 화합물은 E 또는 Z 배열로 존재할 수 있다(카르복실산 관능기에 대하여). 따라서, 상기 화합물들은 각 경우에 순수 E 또는 Z 이성질체의 형태로 또는 E/Z 이성질체 혼합물의 형태로 본 발명에 따른 혼합물에 사용될 수 있다. E/Z 이성질체 혼합물 또는 E 이성질체가 바람직하게 사용되고, E 이성질체가 특히 바람직하다.

화합물 I의 측쇄에서 옥심 에테르기의 C=N 이중 결합은 각 경우에 E 또는 Z 이성질체의 형태로 또는 E/Z 이성질체 혼합물의 형태일 수 있다. 화합물 I은 이성질체 혼합물 또는 순수한 이성질체로서 본 발명에 따른 혼합물에 사용될 수 있다. 이를 사용하기 위하여, 특히 바람직한 화합물 I은 측쇄의 말단 옥심 에테르기가 시스 배열(ZR'에 대한 OCH_3기)인 것이다.

구체적으로, 화학식 II는 치환체의 조합이 하기 표와 일치하는 카르바메이트를 나타낸다.

[표 3a]

번호	T	R_n
II.1	N	2-F
II.2	N	3-F
II.3	N	4-F
II.4	N	2-Cl
II.5	N	3-Cl
II.6	N	4-Cl
II.7	N	2-Br
II.8	N	3-Br
II.9	N	4-Br
II.10	N	2-CH_3
II.11	N	3-CH_3
II.12	N	4-CH_3
II.13	N	2-CH_2CH_3
II.14	N	3-CH_2CH_3
II.15	N	4-CH_2CH_3
II.16	N	2-CH(CH_3)$_2$
II.17	N	3-CH(CH_3)$_2$
II.18	N	4-CH(CH_3)$_2$
II.19	N	2-CF_3
II.20	N	3-CF_3
II.21	N	4-CF_3
II.22	N	2,4-F_2
II.23	N	2,4-Cl_2
II.24	N	3,4-Cl_2
II.25	N	2-Cl, 4-CH_3
II.26	N	3-Cl, 4-CH_3

II.27	CH	2-F
II.28	CH	3-F
II.29	CH	4-F
II.30	CH	2-Cl
II.31	CH	3-Cl
II.32	CH	4-Cl
II.33	CH	2-Br
II.34	CH	3-Br

[표 3b]

II.35	CH	4-Br
II.36	CH	2-CH_3
II.37	CH	3-CH_3
II.38	CH	4-CH_3
II.39	CH	2-CH_2CH_3
II.40	CH	3-CH_2CH_3
II.41	CH	4-CH_2CH_3
II.42	CH	2-$CH(CH_3)_2$
II.43	CH	3-$CH(CH_3)_2$
II.44	CH	4-$CH(CH_3)_2$
II.45	CH	2-CF_3
II.46	CH	3-CF_3
II.47	CH	4-CF_3
II.48	CH	2,4-F_2
II.49	CH	2,4-Cl_2
II.50	CH	3,4-Cl_2
II.51	CH	2-Cl, 4-CH_3
II.52	CH	3-Cl, 4-CH_3

화합물 II.12, II.23, II.32 및 II.38은 특히 바람직하다.

니트로기의 기본적인 특징 때문에, 화합물 I 및 II는 무기산 또는 유기산, 또는 금속 이온과 함께 염 또는 부가물을 형성할 수 있다.

무기산의 예로는 할로겐화 수소산 (예를 들면, 플루오로화 수소산, 염산, 브롬화 수소산 및 요오드화 수소산), 황산, 인산 및 질산이 있다.

적합한 유기산으로는, 예를 들어, 포름산, 탄산, 및 알칸산 (예로, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산 및 프로피온산), 및 또한 글리콜산, 티오시안산, 락트산, 숙신산, 시트르산, 벤조산, 신남산, 옥살산, 알킬술폰산 (1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬 라디칼을 갖는 술폰산), 아릴술폰산 또는 아릴디술폰산 (1개 또는 2개의 술포기가 결합되어 있는 페닐 및 나프틸과 같은 방향족 라디칼), 알킬포스폰산 (1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬 라디칼을 갖는 포스폰산), 아릴포스폰산 또는 아릴디포스폰산 (1개 또는 2개의 인산 라디칼이 결합되어 있는 페닐 및 나프틸과 같은 방향족 라디칼)이 있고, 여기서 알킬 또는 아릴 라디칼에는 추가의 치환기가 결합될 수 있다 (예를 들어, p-톨루엔술폰산, 살리실산, p-아미노살리실산, 2-페녹시벤조산, 2-아세톡시벤조산 등).

적합한 금속 이온으로는, 구체적으로 제2 주족 원소 (주로 칼슘 및 마그네슘) 및 제3 및 제4 주족 원소 (특히 알루미늄, 주석 및 납) 및 제1 내지 제8 분족 원소 (주로 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등)의 이온이 있다. 특히 바람직한 것은 제 4 주기 분족 원소의 금속 이온이다. 이 경우의 금속들은 그들이 취할 수 있는 여러 원자가로 존재할 수 있다.

혼합물을 제조할 때, 순수한 활성 성분 I 및(또는) II 및 III을, 해로운 진균 또는 곤충류, 거미류 또는 선충류와 같은 다른 충해에 대한 추가의 활성 성분과 사용하는 것이 바람직하고, 필요하다면, 그 밖의 제초제 또는 성장 조절 활성 성분, 또는 비료도 함께 혼합할 수 있다.

화합물 I 및(또는) II 및 III의 혼합물, 또는 화합물 I 및(또는) II 및 III의 동시 혼합 또는 분리 사용은, 식물 병원성(phytopathogenic) 진균, 특히 자낭균(Ascomycetes), 불완전 진균(Deuteromycetes), 조진균(Phycomycetes) 및 담자진균(Basidiomycetes)의 넓은 범위에 대해 탁월한 작용으로 특징지어진다. 이들 중 몇몇은 침투하여 작용하므로 잎 및 토양에 작용하는 살진균제로도 사용할 수 있다.

그들은 목화, 채소류 (예를 들어, 오이, 강남콩 및 박과 식물), 보리, 잔디, 귀리, 커피, 옥수수,

과일류, 벼, 호밀, 대두, 포도, 밀, 장식용 식물, 사탕수수 및 각종 열매와 같은 다양한 농작물에서 수많은 진균을 방제하는데 특히 중요하다.

그들은 다음의 식물 병원성 진균을 방제하는데 특히 적합한 것으로는 곡류의 흰가루병(Erysiphe graminis(powdery mildew)), 박과 식물의 흰가루병(Erysiphe cichoracearum 및 Sphaerotheca fuliginea), 사과의 흰가루병(Podosphaera leucotricha), 포도의 흰가루병(Uncinula necator), 곡물의 녹병류(Puccinia species), 목화, 벼 및 잔디의 모잘록병류(Rhizoctonia species), 곡물 및 사탕수수의 깜부기병류(Ustilago species), 사과의 검은별무늬병(Venturia inaequalis (scab)), 곡물의 무늬병류(Helminthosporium species), 린코스포리움 세칼리스(Rhynchosporium secalis), 밀의 껍질마름병(Septoria nodorum), 딸기, 채소, 장식용 식물 및 포도의 회색 곰팡이병(Botrytis cinerea (gray mold)), 땅콩의 갈색 무늬병(Cercospora arachidicola), 밀 및 보리의 슈도세르코스포렐라 헤르포트리코이데스(Pseudocercosporella herpotrichoides), 벼의 도열병(Pyricularia oryzae), 감자 및 토마토의 역병(Phytophthora infestans), 포도의 노병균(Plasmopara viticola), 채소 및 과일의 검은무늬병류(Alternaria species), 및 썩음병(Fusarium) 및 무늬병류(Verticillium species)가 있다.

더욱이, 그들을 목재의 보호와 같은 자재 보호에, 예를 들어, 피에실로마이세스 바리오티 (Paecilomyces variotii)에 대해 사용할 수 있다.

화합물 I 및(또는) II 및 III을 동시에 함께 또는 따로, 또는 순서대로 연속으로 사용할 수 있고, 따로 사용하는 경우에는 일반적으로 방제 측정 결과에 어떠한 효과도 없다.

화합물 I 및(또는) II 및 III은 보통 20:1 내지 0.1:2, 바람직하게는 10:1 내지 0.2:1, 특히 바람직하게는 5:1 내지 0.5:1의 중량비로 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물 중의 화합물 I의 사용량은 바라는 효과의 성질에 따라 보통 0.01 내지 0.5 kg/ha, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 kg/ha, 특히 0.05 내지 0.3 kg/ha이다.

유사하게, 화합물 III의 경우에, 사용량은 보통 0.05 내지 1 kg/ha, 바람직하게는 0.1 내지 1 kg/ha, 특히 0.1 내지 0.8 kg/ha이다.

종자 처리의 경우, 혼합물의 사용량은 일반적으로 0.001 내지 50 g/종자의 kg, 바람직하게는 0.01 내지 10 g/kg, 특히 0.01 내지 5 g/kg이다.

만약 해로운 식물 병원성 진균을 방제해야 한다면, 화합물 I 및(또는) II 및 III 또는 화합물 I 및(또는) II 및 III의 혼합물을 식물의 파종 전후 또는 식물의 발아 전후에 종자, 식물 또는 토양에 분무 또는 살분시킴으로써 별도로 또는 함께 사용한다.

본 발명에 따른 살진균제 상승 작용 혼합물, 또는 화학식 I 및 II의 화합물을 예를 들어, 직접 분무 가능한 용액, 입제 및 현탁액의 형태로 또는 고농축 수용성, 유성 또는 다른 현탁액, 분산액, 에멀젼, 오일 분산액, 페이스트, 분제, 분산을 위한 물질 또는 과립의 형태로 제조할 수 있고, 분무, 아토마이징, 살분, 분산 또는 관주에 의해 사용할 수 있다. 사용 형태는 의도한 목적에 좌우된다. 어떠한 경우에서든지 본 발명에 따른 혼합물의 가능한 한 미세하고 균일한 배포가 보장 되어야한다.

이러한 제제는 통상 공지된 방법으로 예를 들어, 용매 및(또는) 담체의 첨가에 의해 제조된다. 유화제 또는 분산제와 같은 비활성 첨가제를 이러한 제제와 함께 첨가하여 혼합하는 것이 보통이다.

적합한 표면 활성제로는 방향족 술폰산 (예를 들면, 리그노술폰산, 페놀술폰산, 나프탈렌술폰산 및 디부틸나프탈렌술폰산) 및 지방산의 알칼리 금속 염, 알칼리 토 금속 염 및 암모늄 염, 알킬- 및 알킬아릴술폰산염, 알킬, 라우릴 에테르 및 지방 알콜 황산염, 및 황산화 헥사-, 헵타- 및 옥타데칸올 염 또는 지방 알콜 글리콜 에테르 염, 술폰화 나프탈렌 및 그의 유도체와 포름알데히드의 축합물, 나프탈렌 또는 나프탈렌술폰산과 페놀 및 포름알데히드와의 축합물, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 에톡시화 알킬페놀(이소옥틸페놀, 옥틸페놀 또는 노닐페놀) 폴리글리콜 에테르 또는 트리부틸페닐 폴리글리콜 에테르, 알킬아릴 폴리에테르 알콜, 이소트리데실 알콜, 지방 알콜/에틸렌 옥시드 축합물, 에톡시화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 알킬 에테르, 라우릴 알콜 폴리글리콜 에테르 아세테이트, 솔비톨에스테르, 리그닌아황산염 폐액 또는 메틸셀룰로오즈가 있다.

입제, 분산용 물질 및 분제는 화합물 I 및(또는) II 또는 III, 또는 화합물 I 및(또는) II 및 III의 혼합물을 고형 담체와 혼합 또는 함께 갈아서 제조할 수 있다. 과립 (예를 들면, 제피 과립, 침지 과립 또는 균질 과립)은 활성 성분, 또는 활성 성분들을, 고형 담체에 결합시켜서 제조할 수 있다.

충전제 또는 고형 담체로는, 예를 들어, 무기 토양 (예를 들면, 실리카 겔류, 실리카류, 실리케이트류, 탈크, 고령토, 석회석, 석회, 쵸크, 보울, 풍적 황토, 점토, 백운석, 규조토, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 산화 마그네슘, 토양 합성 물질), 및 비료 (예를 들면, 황산 암모늄, 인산 암모늄, 질산 암모늄, 우레아), 및 식물성 농작물 (예를 들면, 곡류 분말, 나무 껍질 분말, 목재 분말 및 견과류 껍질 분말), 셀룰로오즈 분말 또는 다른 고형 담체가 있다.

제제는 일반적으로 화합물 I 및(또는) II 및 III 중 하나 또는 화합물 I 및(또는) II 및 III의 혼합물 0.1 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 90 중량%로 구성된다. 활성 성분으로는 90 내지 100 %, 바람직하게는 95 내지 100 % 순도 (NMR 스펙트럼 또는 HPLC에 따라)의 활성 성분을 사용한다.

화합물 I 및(또는) II 또는 III, 또는 혼합물, 또는 상응하는 제제는 해로운 진균, 또는 그들이 없도록 유지 되어야하는 식물, 종자, 토양, 지면, 물질, 또는 공간을 처리하는데 혼합물 또는 분리 사용의 경우에는 화합물 I 및 II의 살진균적 유효량으로 사용된다.

화합물 및 혼합물의 살진균성 작용은 하기 실험에 의해 입증된다:

활성 성분들을 개별적으로 또는 함께 시클로헥사논 70 중량%, 네카닐(Nekanil(등록상표)) LN (Lutensol (등록상표) AP6, 에톡실화 알킬페놀을 기재로 하는 유화 및 분산 작용을 갖는 습윤제) 20 중량% 및 에멀포 (Emulphor(등록상표)) EL(Emulan(등록상표) EL, 에톡실화 지방 알콜을 기재로 하는 유화제) 10 중량%

의 혼합물 중 10 % 에멀젼으로서 제조하고, 물로 희석시켜 목적하는 농도를 얻었다.

감염된 잎 면적을 백분율로 측정함으로써 평가하였다. 백분율을 효능도로 전환시켰다. 활성 성분 혼합물의 효능도 예상치를 콜비 (Colby) 식 [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967) 참조]으로 결정하였고 효능도 실측치와 비교하였다.

$$\text{콜비식: } E = x + y - x \cdot y/100$$

(상기식에서, E는 농도 a 및 b로 활성 성분 A 및 B의 혼합물을 사용하는 경우 비처리 대조군의 %로서 나타낸 효능도 예상치이고,

x는 농도 a로 활성 성분 A를 사용하는 경우 비처리 대조군의 %로서 나타낸 효능도이고,

y는 농도 b로 활성 성분 B를 사용하는 경우 비처리 대조군의 %로서 나타낸 효능도임)

효능도(W)는 애보트(Abbot) 식을 사용하여 다음과 같이 계산한다.

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

(상기식에서, α는 처리 식물의 균상종 감염(%)이고,

β는 비처리 (방제) 식물의 균상종 감염(%)임)

효능도 0은 처리 식물의 감염 수준이 비처리 대조 식물과 같은 것을 의미하고, 효능도 100은 처리 식물이 감염되지 않은 것을 의미한다.

<실시예 1 내지 7>

밀 흰가루병에 대한 효능도

포트 내의 밀 종자 일반적 이형 '프뤼골트(Fruehgold)'의 잎에 활성 성분 10 %, 시클로헥사논 63 % 및 유화제 27 %의 원액으로 제조된 활성 성분의 수성 조제물을 런오프(run-off)까지 분무하였고, 분무 코팅이 건조된지 24시간 후에 밀 흰가루병 분생포자(Erysiphe graminis forma specialis tritici)를 살포하였다. 이어서 시험 식물을 20 내지 22 ℃의 온도 및 상대 대기 습도 75 내지 80 %의 온실내에 방치하였다. 7일 후, 흰가루병 진전의 정도를 총 잎 면적의 질병 %로서 육안으로 측정하였다.

감염된 잎 면적의 백분율에 대하여, 육안으로 측정된 데이터를 비처리 대조군의 백분율로서 효능도로 전환시켰다. 효능도 0은 비처리 대조군의 경우와 동일한 감염 수준이고, 효능도 100은 감염 수준이 0 %이다. 활성 성분 배합물에 대하여 효능도 예상치를 콜비식(Colby, S. R., Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds, 15, p 20-22, 1967)을 사용하여 계산하고 효능도 실측치와 비교하였다.

[표 4]

실시예	활성 성분	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도 (ppm)	비처리 대조군의 효능도 (%)
1 V	대조군 (비처리)	(질병 수준 97 %)	0
2 V	A = Tab. 1A, No. 2	1	90
3 V	B = Tab. 1A, No. 4	16	85
4 V	IIIa = 펜프로피모르프	1	0
5 V	IIIc = 트리데모르프	16	0

[표 5]

실시예	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도(ppm)	효능도 실측치	효능도 계산치*
6	1 A + 1 IIIa	100	90
7	16 B + 16 IIIc	100	85
* 콜비식을 사용하여 계산됨			

<실시예 8 내지 17>

녹병균(Puccinia recondita)에 대한 효능도(밀의 녹병균)

포트 내의 밀 종자 일반적 이형 '프뤼골트(Fruehgold)'의 잎에 녹병균 생포자(Puccinia recondita)를 살포하였다. 이어서 식물을 24 시간 동안 높은 대기 습도(90 내지 95 %) 및 20 내지 22 ℃의 챔버내에 방치하였다. 이 시간 동안, 생포자는 발아하였고, 발아 관상 기관은 식물 조직을 관통하였다. 그 다음 날, 접종된 식물에 활성 성분 10 %, 시클로헥사논 63 % 및 유화제 27 %의 원액으로 제조된 활성 성분의 수성 조제물을 런오프(run-off)까지 분무하였다. 분무 코팅이 건조된 후에, 7 일 동안 시험 식물은 20 내지 22 ℃의 온도 및 상대 대기 습도 65 내지 70 %의 온실내에서 발육하였다. 이어서 잎의 녹병균 진전의 정도를 측정하였다.

감염된 잎 면적의 백분율에 대하여, 육안으로 측정된 데이터를 비처리 대조군의 백분율로서 효능도로 전환시켰다. 효능도 0은 비처리 대조군의 경우와 동일한 감염 수준이고, 효능도 100은 감염 수준이 0 %이다. 활성 성분 배합물에 대하여 효능도 예상치를 콜비식(Colby, S. R., Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds, 15, p. 20-22, 1967)을 사용하여 계산하고 효능도 실측치와 비교하였다.

[표 6]

실시예	활성 성분	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도 (ppm)	비처리 대조군의 효능도 (%)
8 V	대조군 (비처리)	(질병 수준 100 %)	0
9 V	A = Tab. 1A, No. 2	4	20
10 V	B = Tab. 1A, No. 4	4	80
11 V	IIIa = 펜프로피모르프	4	20
12 V	IIIb = 펜프로피딘	4	0
13 V	IIIc = 트리데모르프	4	0

[표 7]

실시예	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도(ppm)	효능도 실측치	효능도 계산치*
14	4 A + 4 IIIa	99	36
15	4 A + 4 IIIb	50	20
16	4 A + 4 IIIc	90	20
17	4 B + 4 IIIa	100	84
* 콜비식을 사용하여 계산됨			

<실시예 18 내지 28>

밀 흰가루병에 대한 효능도

포트 내의 밀 종자 일반적 이형 '프뤼골트(Fruehgold)'의 잎에 활성 성분 10 %, 시클로헥사논 63 % 및 유화제 27 %의 원액으로 제조된 활성 성분의 수성 조제물을 런오프(run-off)까지 분무하였고, 분무 코팅이 건조된지 24시간 후에 밀 흰가루병 분생포자(Erysiphe graminis forma specialis tritici)를 살포하였다. 이어서 시험 식물을 20 내지 22 ℃의 온도 및 상대 대기 습도 75 내지 80 %의 온실내에 방치하였다 7일 후, 흰가루병 진전의 정도를 총 잎 면적의 질병 %로서 육안으로 측정하였다.

감염된 잎 면적의 백분율에 대하여, 육안으로 측정된 데이터를 비처리 대조군의 백분율로서 효능도로 전환시켰다. 효능도 0은 비처리 대조군의 경우와 동일한 감염 수준이고, 효능도 100은 감염 수준이 0 %이다. 활성 성분 배합물에 대하여 효능도 예상치를 콜비식(Colby, S. R., Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds, 15, p 20-22, 1967)을 사용하여 계산하고 효능도 실측치와 비교하였다.

[표 8]

실시예	활성 성분	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도 (ppm)	비처리 대조군의 효능도 (%)
18 V	대조군 (비처리)	(질병 수준 97 %)	0
19 V	표 3에서 C = 화합물 No. II. 32,	16 4 1	90 85 17

20 V	표 3에서 D = 화합물 No. II. 38,	1	85
21 V	IIIa = 펜프로피모르프	1	0
22 V	IIIc = 펜프로피딘	1	0
23 V	IIIc = 트리데모르프	16 4	0 0

[표 9]

실시예	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도(ppm)	효능도 실측치	효능도 계산치*
24	1 C + 1 IIIa	85	17
25	1 C + 1 IIIb	38	23
26	16 C + 16 IIIc	100	90
27	4 C + 4 IIIc	93	85
28	1 D + 1 IIIb	35	14
* 콜비식을 사용하여 계산됨			

<실시예 29 내지 39>

녹병균(Puccinia recondita)에 대한 효능도(밀의 녹병균)

포트 내의 밀 종자 일반적 이형 '프뤼골트(Fruehgold)'의 잎에 녹병균 생포자(Puccinia recondita)를 살포하였다. 이어서 식물을 24 시간 동안 높은 대기 습도(90 내지 95 %) 및 20 내지 22 ℃의 챔버내에 방치하였다. 이 시간 동안, 생포자는 발아하였고, 발아 관상 기관은 식물 조직을 관통하였다. 그 다음 날, 접종된 식물에 활성 성분 10 %, 시클로헥사논 63 % 및 유화제 27 %의 원액으로 제조된 활성 성분의 수성 조제물을 런오프(run-off)까지 분무하였다. 분무 코팅이 건조된 후에, 7 일 동안 시험 식물은 20 내지 22 ℃의 온도 및 상대 대기 습도 65 내지 70 %의 온실내에서 발육하였다. 이어서 잎의 녹병균 진전의 정도를 측정하였다.

감염된 잎 면적의 백분율에 대하여, 육안으로 측정된 데이터를 비처리 대조군의 백분율로서 효능도로 전환시켰다. 효능도 0은 비처리 대조군의 경우와 동일한 감염 수준이고, 효능도 100은 감염 수준이 0 %이다. 활성 성분 배합물에 대하여 효능도 예상치를 콜비식(Colby, S. R., Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds, 15, p. 20-22, 1967)을 사용하여 계산하고 효능도 실측치와 비교하였다.

[표 10a]

실시예	활성 성분	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도 (ppm)	비처리 대조군의 효능도 (%)
29 V	대조군 (비처리)	(질병 수준 100 %)	0
30 V	C = 화합물 No. II. 32	4	60
31 V	D = 화합물 No. II. 38	1	0
32 V	IIa = 펜프로피모르프	4	20
33 V	IIb = 펜프로피모르프	4 1	0 0
34 V	IIc = 트리데모르프	4	0

[표 10b]

실시예	분무 혼합물 중 활성 성분의 농도	효능도 실측치	효능도 계산치*
35	4 C + 4 IIIa	85	68
36	4 C + 4 IIIb	80	60
37	4 C + 4 IIIc	80	60
38	1 D + 1 IIIc	30	0
39	1 D + 1 IIIc	20	0
* 콜비식을 사용하여 계산됨			

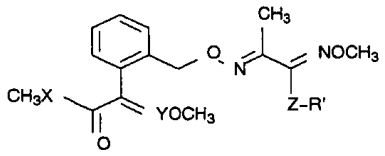
실시예 1-39의 결과는 모든 혼합 비율에 대한 효능도 실측치가 콜비의 식을 사용하여 계산된 효능도 계산치보다 높다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 하기 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는)

<화학식 I>



(상기식에서, 치환체

X는 산소 또는 아미노(NH)이고,

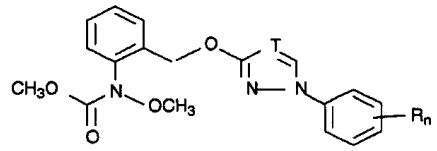
Y는 CH 또는 N이고,

Z는 산소, 황, 아미노(NH) 또는 C_1-C_4-알킬아미노(N-C_1-C_4-알킬)이고,

R'는 C_1-C_6-알킬, C_1-C_6-할로알킬, C_3-C_6-알케닐, C_2-C_6-할로알케닐, C_3-C_6-알키닐, C_3-C_6-할로알키닐, C_3-C_6-시클로알킬메틸, 또는 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있고(거나) 이에 1개 내지 3개의 시아노, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알콕시 및 C_1-C_4-알킬티오 라디칼이 부착될 수 있는 벤질임)

b) 하기 화학식 II의 카르바메이트 및

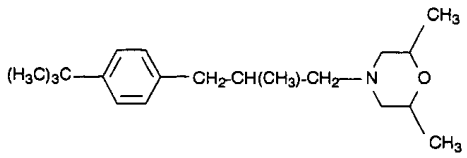
<화학식 II>



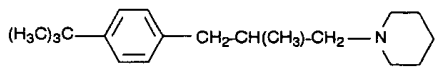
(상기식에서, T는 CH 또는 N이고, n은 0, 1 또는 2이고, R은 할로겐, C_1-C_4-알킬 또는 C_1-C_4-할로알킬이고, n이 2인 경우에 라디칼 R은 다를 수 있음)

c) 하기 화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc의 군으로부터 선택된 모르폴린 또는 피페리딘 유도체 III을

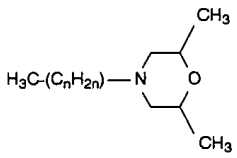
<화학식 IIIa>



<화학식 IIIb>



<화학식 IIIc>



[n = 10, 11, 12 (60-70 %) 또는 13]

상승 작용 활성량으로 포함하는 살진균제 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는) 제1항의 화학식 II의 카르바메이트 및 모르폴린 유도

체 IIIa를 포함하는 살진균제 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는) 제1항의 화학식 II의 카르바메이트 및 피페리딘 유도체 IIIb를 포함하는 살진균제 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 I의 옥심 에테르 및(또는) 제1항의 화학식 II의 카르바메이트 및 모르폴린 유도체 IIIc를 포함하는 살진균제 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 화합물 I 및(또는) II 대 화합물 III의 중량비가 20:1 내지 0.1:2인 살진균제 혼합물.

청구항 6

유해 진균, 이들의 환경, 또는 이들로부터 보호하려는 식물, 종자, 토양, 지역, 재료 또는 공간을 제1항의 화학식 I의 화합물 및(또는) 화학식 II의 화합물, 및 제1항의 화학식 III의 화합물로 처리하는 것을 포함하는 유해 진균의 방제 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1항의 화합물 I 및(또는) 화학식 II의 화합물 및 제1항의 화합물 III을 동시에 함께 또는 개별적으로, 또는 연속적으로 적용하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 유해 진균, 이들의 환경, 또는 이들로부터 보호하려는 식물, 종자, 토양, 지역, 재료 또는 공간을 제1항의 화학식 II의 화합물 0.01 내지 0.5 ㎏/ha로 처리하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 유해 진균, 이들의 환경, 또는 이들로부터 보호하려는 식물, 종자, 토양, 지역, 재료 또는 공간을 제1항의 화합물 III 0.05 내지 1 ㎏/ha로 처리하는 방법.