

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
A01N 43/78

(45) 공고일자 1984년02월 10일
(11) 공고번호 특1984-0000086

(21) 출원번호	특1980-0002391	(65) 공개번호	특1983-0002326
(22) 출원일자	1980년06월 18일	(43) 공개일자	1983년05월 28일
(30) 우선권주장	60384 1980년05월06일 일본(JP)		
(71) 출원인	다께다야꾸형고오교오 가부시기가이샤 다쓰오까 스에오 일본국 오오사가시 히가시구 도쇼마찌 2쵸메 27반지		
(72) 발명자	다나바야시 지까라 일본국 오오사가시 기다구 이께다쵸 1반 1-801고 오오스기 도시아끼 일본국 나라겐 다까이찌군 아스가무라히라다 291-139 마쓰우라 가스호 일본국 교오도시 사교오구 야마바나잇쵸다쵸 8반 59고 기다무라 요시하루 일본국 교오도시 사교오구 슈우가꾸임이누스까쵸 1-5		
(74) 대리인	신중훈		

심사관 : 최익하 (책자공보 제905호)

(54) 농업용 살균조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

농업용 살균조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 농업용 살균조성물에 관한 것으로, 더욱 상세히는, (1) 살균성화합물의 평형농도 100ppm/20°C 에 있어서의 흡착량이 10mg/g이상인 흡착체에 살균성화합물을 담지시켜서 이루어진 농업용 살균입제.

(2) 살균성화합물로서, 5-메틸-s-트리아조로(3,4-b)벤조티아졸을 사용하는 상기농업용 살균입제.

(3) 살균성화합물로서, 1, 2, 5, 6-테트라히드로-4H-피롤로 [3,2,1-ij]-퀴놀린-4-온을 사용하는 상기 농업용 살균입제에 관한 것이다.

쌀은 아세아에 있어서 가장 주요한 곡물로서, 이것을 생산하는 벼의 가장 중대한 병은 도열병이다. 종래, 벼 도열병의 방제를 위해서 여러 가지의 약제가 시판되고 있으나, 살균효과가 충분하지 않았거나, 식물, 인축, 어패류에 약해를 주는 등의 경우가 있어, 벼에 대한 농약의 시약방법의 개량이 요망되는 것이다. 벼도열병의 발생은 벼의 전생육기간에 걸치기 때문에, 방제에 요하는 시간 및 노력을 경감하는 목적으로, 벼의 유효기에 농약처리하고, 이양에 의한 본답정식후의 병해방제도 경감 혹은 생략하는 것이 이상적인 도열병해 방제방법으로서 고려될 수 있으나, 이를 위해서는, 도열병 묘에 대한 살균효과가 우수할뿐만 아니라, 상기한 바와같이 약해가 적고, 더우기 그 살균효과가 장기간 지속하는 농업용 살균조성물의 출현이 요망된다.

5-메틸-s-트리아조로(3,4-b)벤조티아졸(이하 화합물 A라고 약기한다)은 일본국 특개소 48-61499호에 기재된 살균제이고, 또 1,2,5,6-테트라히드로-4H-피롤로-[3, 2, 1-ij]-퀴놀린 4-온(이하 화합물 B라고 약기한다)은 일본국 특개소 49-41539호에 기재되어 있는 살균제로서, 도열병 등에 강한 살균효과를 나타내는 것이 알려져 있다.

화합물 A혹은 화합물 B를 예를 들면 수화제, 입제 등 통상의 농약제제로 제제하고, 이것을 벼의 유효의 육묘상자에 처리한 후, 육묘를 본답에 이식하면, 환경조건에 따라서는 수일을 경과하지 않고 벼이전단이 황변하고, 심한 경우에는 고사되는 것을 알았다.

이와 같은 약제처리를 시행해서 본답에 정식한 벼는, 정식후 40일간 정도의 도열병에 저항성을 나타내나, 정식후 40일 이후부터 벼의 출수가 완료하고 성숙에 이르는 기간에 걸치 도열병에 대한 저항성이 불충분하다. 이 40일 이후의 기간은 벼에 있어서 중요한 기간이 되며, 잎의 영양성장 뿐 만아니라, 분얼이

왕성하게 행하여지고, 더우기는 출수해서, 성숙에 이르는 기간으로, 이 기간에 벼가 도열병에 걸리면 그 피해는 몹시크다.

벼의 전 생육기간에 걸쳐서 벼도열병을 방제하고, 또한 방제에 요하는 시간 및 노력을 경감하려면, 육묘상자에 시약할 수 있는 정도로 약해가 적고, 더우기 장기간 효과를 발휘하는 지속성을 가진 제제의 출현이 요망된다. 지금까지 알려져 있는 농약제제로 부터의 유효성분의 용출량을 조정하는 기술로서는, 상온에서 고체형상인 친유성기제와 용융 조립하는 방법 혹은 피복하는 방법이 있다. 그러나, 이들은 고가의 원료를 필요로하거나, 특수한 제조설비를 사용하므로, 제조법도 복잡하게 된다. 또, 이와 같은 제제는 그 유통과정에서 입자끼리가 서로 뭉쳐서 굳어질 우려가 있고, 또 더우기 수송중의 마찰에 의해 피복부 분이 박리되기 때문에, 최적한 용출제어법이라고는 할 수 없다.

본 발명자들은 상기의 문제점에 대해서 여러가지 검토를 가한 결과, 살균성화합물의 평형농도 100ppm/20℃에 있어서의 흡착량이 10mg/g 이상인 흡착제를 담체로서 함유하는 농업용 살균입제를 벼유묘기의 육묘상자에 시약하면, 놀랍게도, 육묘를 본답에 이식한 후 수확기에 이르기까지 도열병에 대해서 뛰어난 저항성을 나타내는 것을 알았다.

즉, 본 발명의 농업용 살균입제에 의해서 벼 유묘의 육묘기에 1회 약제 처리하면, 하등의 약해를 수반하는 일이없이 그 뒤의 약제처리는 전척 생략 혹은 현저하게 경감할 수 있는 것을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

본 발명의 입제는 물과의 친화성이 높기 때문에 이것을 벼의 육묘상자에 사용한 후, 본답에 이식할 때에, 수면에 떠돌아다니지 않고, 유효성분이 신속하게 흡수되는 뿌리부분에, 붕괴되는 일 없이 흡수되어, 임의 영양성분과, 분열이 왕성하게 행하여지는, 정식후 40일에서 90일에 이르는 기간에 뿌리의 생장압력에 의해 붕괴되어, 뿌리에 부착한다.

본 발명에서 사용할 수 있는 흡착성의 담체라 함은, 시험에 1의 흡착시험법에 의해, 화합물 A 그리고/또는 화합물 B의 흡착성이 1g당 10mg이상인 담체이며 산성백토, 벤토나이트, 활성탄, 활성백토, 제올라이트, 이온교환수지, 휴민산 혹은 그 혼합물로서, 상기 성질을 가진 것이다. 활성탄은 식물계의 원료로서는 목재, 톱밥, 야자껍질, 펄프폐액, 혹은 광물계의 석탄, 석유찌꺼기, 석유코우크스, 석유피치를 화학적 처리예를 들면 염화아연, 인산, 황화칼리에 의해 처리부활된 분말활성탄이나 수증기에 의해 부활된 분말활성탄이 호적하다.

본 발명 입제에 사용할 수 있는 살균성화합물은 물에 비교적 쉽게 용해되는 성질이 있다. 예를 들면 화합물 A, 화합물 B등의 화합물이며, 이와같은 흡착제를 담체로서 함유하고, 기타 점도광물 및 소망에 따라 혐력제, 산화방지제, 계면활성제, 결합제, 유동조제 등을 함유하고 통상의 방법으로 입제, 미립제로 한 것이다. 이 입제는 통상 10~250테일러메시, 보다 바람직하게는 10~80테일러메시 정도이다. 제조함에 있어서는, 특수한 제조설비를 필요로 하지 않고, 유효성분과 담체 등을 사용하고, 바람직하게는 300메시를 통과하는 예를들면, 활석, 점토, 디글라이트 규조토 등의 점도광물과 혼합하고, 또한 물, 결합제를 가해, 습식조립법 또는 전동조립법으로 형성하여, 건조후 육묘상자 처리용 약제로서 최적한 임의의 입도 범위로 정립해서 입제를 제조할 수 있다. 유효성분의 사용비율은 본 발명의 살균조성물 전체에 대하여 통상 0.5~60(w/w)%, 보다 바람직하게는 1~30(w/w)~정도이다. 담체의 사용비율은 1~95(w/w)%이다. 또, 활석, 점토, 디글라이트, 규조토 등의 점도광물의 사용비율은 0~95(w/w)%이다. 이와 같이 해서제조되는 본 발명의 농업용 살균제는, 상기한 바와같이 벼유묘시에 육묘상자에 살포(소위 육묘상자 시용)해도 되나, 벼의 발아전, 육묘상자에 사용하는 사도에 본 발명의 농업용 살균제를 혼합한 후, 벼를 파종, 육묘, 이식해도 된다. 또한, 이러한 발아전의 육묘상자 처리 이외에도, 벼의 본답에 본 발명의 농업용 살균제를 통상의 방법에 따라서 수면 사용해도 되는 것은 말할것도 없다. 어쨌든, 본 발명의 살균제는 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 또한, 본 발명의 농업용 살균조성물의 사용량은 환경조건, 조성물의 조성비율, 기타 조건에 따라 다르며 일괄적으로 말할 수 없으나, 통상 10아르당 유효성분으로서 약 5~5000g정도로 부터 바람직하게는 약 10~200g정도 시약한다.

본 발명에 의해 제조된 농약제제는, 방제에 요하는 시간 및 노력을 현저하게 경감시켜, 효력의 지속기간을 현저하게 연장시키고, 또 비바람 등에 의한 효력의 저하로 회피시킨다. 동시에 약해가 경감되고, 필요한 장소에만 약제가 투여되므로 효율적이고, 또 필요한 장소 이외에의 비산 등이 없고, 약제처리에 특별한 기계도 희석수도 필요로 하지 않기 때문에, 어디서나 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 더우기는 어개류 혹은 야생생물에 대해서도, 보다 안전하다는 것을 부연할 수 있다.

이하 실시예 등에 의해서 본 발명을 설명하겠으나, 본 발명은 이들실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예, 참고예에 있어서 "부"는 모두 "중량부"이다.

[참고예 1]

(1) 분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 A 10부에 결합제로서 알파화전분 건조분말 5부를 가하고, 미분말정도 85부를 가해서 혼합한다. 혼합물에 물을 가해서 반죽하여 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물을 건조한 후 정립하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(2) 마찬가지로 화합물 A 4부와 알파화전분 건조분말 5부, 미분말정도 91부를 사용해서 같은 방법으로 건조하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[참고예 2]

분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 B 10부에 결합제로서 알파화전분 건조분말 5부를 가하고 미분말정도 85부를 가해서 혼합한다. 혼합물에 물을 가해서 반죽하고 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이 해서 얻은 습식성형물을 건조한 후, 정립하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[실시예 1]

(1) 분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 10부에 알파화전분 건조분말 5부와 활성탄(다게다야꾸히고오교오제 "카르보라후인") 25부를 가하고, 이어서 미분말점도 60부를 가하여 잘 혼합한다. 혼합물에 물을 가해서 반죽하고, 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물을 건조후 정립해서 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(2) 마찬가지로 화합물 A 10부와 알파화전분 5부, 활성탄(다게다야꾸히고오교오제 "카르보라후인") 40부 미분말점도 45부를 사용해서 같은 방법으로 조작하여, 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[실시예 2]

(1) 분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 A 10부에 알파화전분 건조분말 5부와 산성백토(미즈사와가가구제) 85부를 가해 잘 혼합한다. 혼합물에 물을 가해서 반죽하고 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물을 건조한 후 정립하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(2) 마찬가지로 화합물 A 4부와 알파화전분 5부, 산성백토(미즈사와가가구제) 30부, 미분말점도 61부를 사용해서 같은 방법으로 조작하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(3) 마찬가지로 화합물 A 4부와 알파화전분 건조분말 5부, 산성백토(미즈사와가가구제) 60부, 미분말점도 31부를 사용해서 같은 방법으로 조작하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(4) 마찬가지로 화합물 A 4부와 알파화전분 건조분말 5부, 산성백토(미즈사와가가구제) 91부를 사용해서 같은 방법으로 조작하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[실시예 3]

(1) 분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 A 4부에 알파화전분 건조분말 5부와 벤토나이트(호오준고오교오제) 70부, 네오펠렉스파우더-No.1 F(가오오아토라스 kk제) 1부, 미분말점도 20부를 가해서 잘 혼합한다. 이 혼합물에 물을 가하여 반죽하고, 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물은 건조한 후 정립하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

(2) 마찬가지로 화합물 A 4부와 알파화전분 건조분말 5부, 벤토나이트(호오준고오교오제) 90부, 네오펠렉스파우더-No.1 F(가오오아르라스 kk제) 1부를 사용해서 같은 방법으로 조작하여 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[실시예 4]

분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 B 10부에 알파화전분 건조분말 6부와, 활성탄(다게다야꾸히고오교오제 "카르보라후인") 84부를 가하여 잘 혼합한다. 혼합물에 물을 가해서 반죽하고, 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물을 건조후, 정립해서 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[실시예 5]

분쇄기로 미분형상으로 한 화합물 B 4부 및 화합물 A 4부에 알파화 전분 건조분말 6부와 활성탄(다게다야꾸히고오교오제 "카르보라후인") 40부 및 미분말점도 46부를 가하여, 잘 혼합한다. 이 혼합물을 가해서 반죽하고, 이 반죽물을 압출조립기(체직경 1.0mm)로 조립한다. 이와 같이해서 얻은 습식성형물을 건조후, 적립해서 16메시에서 32메시의 입제를 얻는다.

[시험예 1]

흡착시험방법

시료당체 15mg, 25mg, 50mg, 100mg, 200mg, 400mg을 각각 100ml의 공동마개가 붙은 삼각플라스크에 정확하게 저울로 달아서 넣는다. 20℃로 유지한 약 300ppm의 화합물 A 또는 화합물 B의 수용액 100ml를 정확히 가한다. 때때로 교반하면서 24시간 20℃의 항온실에 둔 후, 원심분리해서, 그 표면에 떠오른 맑은 액종의 화합물 A 또는 화합물 B의 양을 고속 액체크로마토그래피에 의해 측정한다. 초기농도로부터의 감량분을 흡착량으로 하여 양 대수그래프에 흡착량(mg/g)대 평형농도(ppm)를 구분해서 보간법에 의해 평형농도 100ppm에 있어서의 흡착량을 측정한다.

시 료 담 체	화합물 A 흡착량 (mg/g)	화합물 B 흡착량 (mg/g)
벤토나이트(호오준고오교오제)	68	16
산성백토(미즈사와가가구제)	92	30
카르보라후인(다게다야꾸히고오교오제활성탄)	400	290
시라사기 A(다게다야꾸히고오교오제활성탄)	380	300
활석(약전품)	10>	10>
활성백토(와고오준야꾸제표준활성백토)	31	-
계오라이트 SSS(산제오라이트고오교오제 KK제)	14	--

[시험예 2]

입제로부터의 화합물 A의 용출시험

300ml들이 공동마개가 붙은 삼각플라스크에 참고예, 실시예에 기재한 방법으로 조제한 시료 2g을 저울로 달아서 넣고, 증류수 200ml를 가해서, 때때로 교반하면서 실온에서 1개월간 방치한 후, 그 표면에 떠오

른 맑은 액중의 화합물 A량을 고속 액체크로마토그래피에 의해 측정하였다.

공 시 입 제		수중의 화합물 A의 농도	공 시 입 제		수중의 화합물 A의 농도
실시예 1	(1)	89(ppm)	(4)		15
	(2)	17			
실시예 2	(1)	74	실시예 3	(1)	39
	(2)	75		(2)	23
	(3)	16	참고예 1	(1)	613
		(2)		350	

[시험예 3]

입제로부터의 화합물 B의 용출시험

200ml들이 공동마개가 붙은 삼각플라스크에 시료 0.1g을 저울로 달아서 넣고 증류수 100ml를 가해서, 때때로 교반하면서 실온에서 1주일간 방치한 후, 그 표면에 떠오른 맑은 액중의 화합물 B량을 고속 액체크로마토그래피에 의해 측정하였다.

공 시 입 제	수중의 화합물 B의 농도
실시예 4	3.3(ppm)
참고예 3	97.0

[시험예 4]

[시험방법]

- 1) 육묘 : 육묘상자(30×60×3cm)에 육묘한 2,3일기의 벼(품종 : 고시히까리)를 공시하였다.
- 2) 약제처리 : 상기 실시예에 의해 제조한 입제를 공시하여, 이식전일에 육묘상자의 토양표면에 뿌렸다.
- 3) 벼의 재배 및 도열병 방제효과의 검정 : 처리 1일후, 벼를 1/5000a바그너 포트에 이식하여, 온실내에서 재배하였다. 포트를 도열병이 심하게 발생되고 있는 온실바닥내에 옮겨 자연 감염시켜서 방제효과를 검정함과 동시에 약해정도를 조사하였다. 방제가 및 약해(황화잎 면적)는 다음의 계산식으로 산출하였다.

$$\text{방제가(\%)} = \left(1 - \frac{\text{약제처리구의 병반면적율}}{\text{무처리구의 병반면적율}}\right) \times 100$$

$$\text{황화잎면적(\%)} = \frac{\text{황화잎면적}}{\text{잎면적}} \times 100$$

[II 시험결과]

제1표에 표시한 결과에서 명백한 바와같이, 본 발명에 의한 농약제제는 육묘상자에 1회 사용하는 것 만으로 이식후 71일 이상 도열병 방제효과가 지속되고, 이식초기의 약해도 현저히 경감되었다.

[제 1 표]

도열병방제시험결과

검 체 명	제제중의 유효 성분 1)(w/w)%	상자당 유효성분량 1) g	인도열병방제가 이식후 71일	약해 (광화일면적%) 이식후 14일
무 처 리	—	—	—	0(※제제일자리)
실시예 1 (1) 입제	10.0	10.0	95.1	2.0
실시예 1 (2) 입제	10.0	10.0	76.0	2.0
실시예 2 (1) 입제	10.0	10.0	90.9	10.0
실시예 2 (2) 입제	4.0	4.0	76.0	2.0
실시예 2 (3) 입제	4.0	4.0	80.3	2.0
실시예 2 (4) 입제	4.0	4.0	80.3	0.5
실시예 3 (1) 입제	4.0	4.0	90.5	1.5
실시예 3 (2) 입제	4.0	4.0	85.5	1.5
실시예 4	10.0※	10.0※	90.2	6.2
실시예 5	4.0+4.0※	4.0+4.0※	89.5	3.8
참고예 1 (1) 입제	4.0	4.0	59.4	35.5
참고예 1 (2) 입제	10.0	10.0	72.5	38.0
참고예 2	10.0※	10.0※	95.0	68.0

1) 표가 없는 것은 화합물 A이고, ※표는 화합물 B이다.

[시험예 5]

[I 시험방법]

시험예 1에서 기재한 방법에 준하였다.

단 처리한 벼는 본답에 이식지배었다. 이식후 56일째 및 이식후 90일째에 조사를 행하여 방제효과를 검정하였다.

[II 시험결과]

제2표에 표시한 결과에서 명백한 바와같이 본 발명에서의 농약 제제는 육묘상자에 1회 사용하는 것만으로 본답에 있어서의 잎 도열병 이삭 도열병을 거의 완벽하게 방제할 수 있고 약해도 현저하게 경감되었다.

[제 2 표]

도열병 방제 시험결과

검 체 군	제제중의 유효성분 1) (w/w)	상 자 당 유효성분량 1) g	인도열병 방제가 이식후 56일째 조사	이삭도열병 방제가 이식후 90일째 조사	약해 (광화일면적%) 이식 14 일
무 처 리	—	—	—	—	0(※제제일자리)
실시예 1(1) 입제	10.0	10.0	91	95	1.0
실시예 1(2) 입제	10.0	10.0	88	90	0.8
실시예 2(1) 입제	10.0	10.0	95	97	5.8
실시예 2(2) 입제	4.0	4.0	87	90	1.0
실시예 2(3) 입제	4.0	4.0	87	88	1.0
실시예 2(4) 입제	4.0	4.0	92	95	0.2
실시예 3(1) 입제	4.0	4.0	89	90	1.0
실시예 3(2) 입제	4.0	4.0	91	94	1.2
실시예 4	10.0※	10.0※	89	58	3.9
실시예 5	4.0+4.0※	4.0+4.0※	89	87	2.9
참고예 1(1) 입제	4.0	4.0	45	58	21.0
참고예 1(2) 입제	10.0	10.0	68	68	25.0
참고예 2	10.0※	10.0※	90	75	61.0

1) 표가 없는 것은 화합물 A로, ※표는 화합물 B이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

살균성화합물의 평형농도 100ppm/20℃에 있어서의 흡착량이 10mg/g이상일 흡착제에, 살균성화합물로서 5-메틸 S-트리아조로(3,4-b)벤조 티아졸 혹은 1,2,5,6-테트라히드로-4H-피졸로[3,2,1-ij]-퀴놀린-4-온을 살균조성물 전체에 대해서 0.5~60(w/w)%담지시켜서 된 농업용 살균입제.

