

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4431494号  
(P4431494)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.		F I	
AO1N 43/32	(2006.01)	AO1N 43/32	
AO1N 43/54	(2006.01)	AO1N 43/54	D
AO1P 3/00	(2006.01)	AO1P 3/00	

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-518619 (P2004-518619)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年6月30日 (2003.6.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2005-537252 (P2005-537252A)		ア
(43) 公表日	平成17年12月8日 (2005.12.8)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/006887		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/004461		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年1月15日 (2004.1.15)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成18年6月28日 (2006.6.28)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	10230802.0	(74) 代理人	100096183
(32) 優先日	平成14年7月8日 (2002.7.8)		弁理士 石井 貞次
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節

最終頁に続く

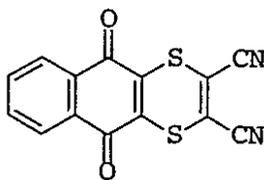
(54) 【発明の名称】 ジチアノンに基づく殺菌混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) 式I:

【化1】

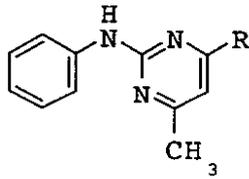


I

の化合物と、

B) 式II:

## 【化2】



II

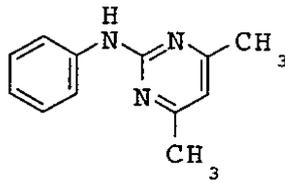
(ここで、Rはメチル、シクロプロピル又は1-プロピニルである)  
のピリミジン誘導体とを相乗的に有効な量で含む殺菌混合物。

10

## 【請求項2】

ピリミジン誘導体IIとして式II-1:

## 【化3】



II-1

20

の化合物を含む請求項1記載の殺菌混合物。

## 【請求項3】

化合物I対化合物IIの重量比が、10:1~1:100である請求項1又は2記載の殺菌混合物。

## 【請求項4】

固体又は液体の担体と請求項1記載の混合物とを含む殺菌組成物。

## 【請求項5】

有害菌を抑制するための方法であって、有害菌、その生育地又は、その菌のない状態に保たれるべき植物、種子、土壌、領域、材料又は空間を、請求項1記載の式Iの化合物及び式IIの化合物で処理することを含む前記方法。

## 【請求項6】

有害菌、その生育地又は、その菌のない状態に保たれるべき植物、種子、土壌、領域、材料又は空間を、5~2000g/haの請求項1記載の化合物Iで処理することを含む請求項5記載の方法。

30

## 【請求項7】

有害菌、その生育地又は、その菌のない状態に保たれるべき植物、種子、土壌、領域、材料又は空間を、5~500g/haの少なくとも1種の請求項1記載の化合物IIで処理することを含む請求項5記載の方法。

## 【請求項8】

請求項1記載の混合物を製造するための請求項1記載の式I及びIIの化合物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

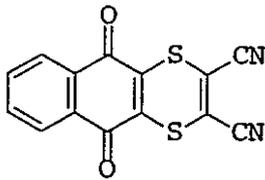
40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、  
A) 式I

## 【化1】



I

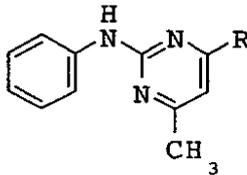
## 【0002】

の化合物と

10

B)式II

## 【化2】



II

## 【0003】

20

(ここで、Rはメチル、シクロプロピル又は1-プロピニルである)

のピリミジン誘導体とを相乗的に有効な量で含む殺菌混合物に関する。

## 【0004】

さらに本発明は、化合物I及びIIの混合物を用いて有害菌を抑制するための方法、並びにそのような混合物を製造するための化合物I及びIIの使用に関する。

## 【0005】

式Iの化合物(一般名:ジチアノン)及びその製造方法はGB-A857383に記載されている。

## 【0006】

式IIの化合物、それらの製造方法及び有害菌に対する作用は同様にその文献により公知である:

30

## 【表1】

化合物No.	R	一般名	文献
II-1	メチル	ピリメタニル	DD-A 151 404
II-2	シクロプロピル	シプロジニル	EP-A 310 550
II-3	1-プロピニル	メパニピリム	EP-A 224 339

40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、施用割合の低減及び公知の化合物の活性スペクトルを広げるという観点で、施用される活性化合物(相乗作用的混合物)の全量を減らすことと組合わせた、有害菌に対する活性が改善された混合物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、この目的は、先に定義した混合物によって達成されることを見出した。さらには、本発明者らは、化合物I及びIIを同時に、すなわち一緒に若しくは別々に施用

50

すること又は、化合物I及びIIを連続して施用することは、個々の化合物を単独で用いて可能であるより良好な有害菌の抑制を提供することを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

通常、適用するものは化合物Iと1種のピリミジン誘導体IIとの混合物である。しかしながら、ある場合には、化合物Iと2種以上のピリミジン誘導体IIとの混合物が有利であり得る。

【0010】

特に好ましいものは化合物II-1及びII-2である。

【0011】

それらの塩基性の性質のために、化合物II-1~II-3は無機若しくは有機酸と、又は金属イオンと塩或いは付加物を形成し得る。

【0012】

無機酸の例は、ハロゲン化水素酸、例えばフッ化水素、塩化水素、臭化水素及びヨウ化水素、硫酸、リン酸、炭酸及び硝酸である。

【0013】

適当な有機酸は、例えば蟻酸及びアルカン酸、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸及びプロピオン酸、またグリコール酸、チオシアン酸、乳酸、コハク酸、クエン酸、安息香酸、桂皮酸、シュウ酸、アルキルスルホン酸(1~20個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐のアルキル基を有するスルホン酸)、アリールスルホン酸若しくはアリー

ルジスルホン酸(1個又は2個のスルホ基を有する芳香族基、例えばフェニル及びナフチル)、アルキルホスホン酸(1~20個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐のアルキル基を有するホスホン酸)、アリールホスホン酸若しくはアリールジホスホン酸(1個又は2個のホスホン酸基を有する芳香族基、例えばフェニル及びナフチル)であり、アルキル又はアリール基は、さらなる置換基、例えばp-トルエンスルホン酸、サリチル酸、p-アミノサリチル酸、2-フェノキシ安息香酸、2-アセトキシ安息香酸等を有することが可能である。

【0014】

適当な金属イオンは特に、第2族の元素のイオン、特にカルシウム及びマグネシウムのイオン、第3及び第4族のイオン、特にアルミニウム、スズ及び鉛のイオンならびに、第1~第8遷移族のイオン、特にクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛等のイオンである。特に好ましくは、第4周期の遷移族の元素の金属イオンである。金属は、予想できる種々の価数で存在し得る。

【0015】

混合物を製造するときには、精製活性化合物I及びIIを使用するのが好ましく、それと、有害菌又は他の有害生物、例えば昆虫、しゅ形類又は線虫類に対するさらなる活性化合物又は、除草若しくは成長調節活性化合物又は肥料とを、必要な時に混合することができる。

【0016】

化合物I及びIIの混合物又は、化合物I及びIIの同時共同又は別々の使用は、広範囲の植物病原菌、特にAscomycetes、Deuteromycetes、Oomycetes及びBasidiomycetesの種類からの菌に対する顕著な作用を有する。そのうちの幾つかは全体的に作用し、したがってまた、葉及び土壌に作用する殺菌剤としての使用のために適当である。

【0017】

それらは、種々の作物植物、例えば綿、野菜種(例えばキュウリ、豆及びウリ)、大麦、牧草(grass)、カラス麦、コーヒー、コーン、果物種、米、ライ麦、大豆、ブドウの木、小麦、観賞植物、スイートコーンならびに種々の種子において、多数の菌類を抑制するために特に重要である。

【0018】

それらは、以下の植物病原菌：ウリ科におけるErysiphe cichoracearum及びSphaerothe

10

20

30

40

50

ca fuliginea、リンゴにおけるPodosphaera leucotricha、ブドウの木におけるUncinula necator、綿、米及び芝生におけるRhizoctonia種、穀類及びスイートコーンにおけるUstilago種、リンゴにおけるVenturia inaequalis (scab)、小麦におけるSeptoria nodorum、イチゴ、野菜、観賞植物及びブドウの木におけるBotrytis cinerea (灰色カビ菌)、塊根植物におけるCercospora arachidicola、小麦及び大麦におけるPseudocercospora herpotrichoides、ジャガイモ及びトマトにおけるPhytophthora infestans、ウリ科及びホップにおけるPseudoperonospora種、ブドウの木におけるPlasmopara viticola、野菜及び果物におけるAlternaria種ならびに、Fusarium及びVerticillium種を抑制するために特に適当である。

## 【0019】

10

化合物I及びIIは、同時に、すなわち一緒に又は別々に施用することができるか又は連続して施用することができ、別々の施用の場合には、順序は一般に、抑制の結果へ何の影響もない。

## 【0020】

化合物I及びIIは通常、10:1~1:100、好ましくは1:1~1:10、特に1:1~1:5の重量比で施用される。

## 【0021】

相応じて、化合物Iの施用割合は、通常5~2,000g/ha、好ましくは10~1,000g/ha、特に50~750g/haである。

## 【0022】

20

所望の効果の性質に依存して、本発明の混合物の施用割合は、化合物IIについては、5~500g/ha、好ましくは50~500g/ha、特に50~200g/haである。

## 【0023】

種子の処理のためには、混合物の施用割合は、一般に0.001~1g/種子1kg、好ましくは0.01~0.5g/種子1kg、特に0.01~0.1g/種子1kgである。

## 【0024】

植物病原性の有害菌が抑制されるべきであるなら、化合物I及びIIの別々若しくは一緒にの施用又は、化合物I及びIIの混合物の施用は、播種の前若しくは後又は植物の出芽の前若しくは後に、種子、植物又は土壤に噴霧するか又は振りかけることによって行なわれる。

30

## 【0025】

本発明の殺菌相乗作用混合物又は化合物I及びIIは、例えば即時噴霧可能な溶液、粉末及び懸濁物の形態で、又は非常に濃縮された水性、油性若しくは他の懸濁物、分散物、エマルジョン、油分散物、ペースト、粉塵、散布のための材料又は顆粒の形態で処方することができ、噴霧する、霧状にする、振りかける、散布する、又は散水することによって施用することができる。使用形態は意図される目的に依存し、各場合に、本発明の混合物をできるだけ細かく、均質に分配できることが保証されるべきである。

## 【0026】

製剤は、自体公知のやり方で、例えば溶媒及び/又は担体を添加することによって、製造される。不活性な添加剤、例えば乳化剤又は分散剤を製剤と混合することが通例である。

40

## 【0027】

適当な界面活性剤は、芳香族スルホン酸、例えばリグノ-、フェノール-、ナフタレン-、及びジブチルナフタレンスルホン酸及び脂肪酸、アルキル-及びアルキルアリアルスルホン酸エステル、アルキル、ラウリルエーテル及び脂肪族アルコール硫酸エステルの、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩、ならびに、硫酸化にされたヘキサ-、ヘプタ-及びオクタデカノールの塩又は、脂肪族アルコールグリコールエーテルの塩、スルホン化されたナフタレン及びその誘導体とのホルムアルデヒドとの縮合物、ナフタレンの縮合物又は、ナフタレンスルホン酸とフェノール及びホルムアルデヒドとの縮合物、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、エトキシ化イソオクチル-、オクチ

50

ル-、又はノニルフェノール、アルキルフェニルポリグリコールエーテル、トリブチルフェニルポリグリコールエーテル、アルキルアリールポリエーテルアルコール、イソトリデシルアルコール、脂肪族アルコール/エチレンオキシド縮合物、エトキシ化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ラウリルアルコールポリグリコールエーテルアセテート、ソルビトールエステル、リグノサルファイト廃液又はメチルセルロースである。

【0028】

粉末、散布のための材料及び粉塵(dusts)は、化合物I及びII又は化合物I及びIIの混合物を固体担体と混合するか、又は一緒に粉砕することによって製造することができる。

【0029】

顆粒(例えばコーティングした顆粒、浸漬した顆粒又は均質な顆粒)は通常、活性化化合物(単数又は複数)を固体担体に結合することによって製造される。

【0030】

充填剤又は固体担体は、例えば鉱物土壌、例えばシリカゲル、ケイ酸、シリケート、タルク、カオリン、石灰岩、石灰、白亜、ボール、黄土、クレイ、ドロマイト、珪藻土、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、粉砕した合成材料及び、肥料、例えば硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素及び、植物起源の生成物、例えば穀類粉、樹皮粉、木材粉及び堅果殻粉、セルロース粉末又は他の固体担体である。

【0031】

製剤は一般に、0.1~95重量%、好ましくは0.5~90重量%の、化合物I及びIIのうちの1つ又は化合物I及びIIの混合物を含む。活性化化合物は、90~100%、好ましくは95~100%の純度(NMRスペクトル又はHPLCに従う)で使用される。

【0032】

化合物I及びII、混合物又は対応する製剤は、有害菌又は、その菌のない状態に保たれるべき植物、種子、土壌、領域、材料又は空間を、殺菌に有効な量の混合物又は別々の施用の場合には化合物I及びIIで処理することによって施用される。施用は、有害菌による感染の前又は後に行なうことができる。

【0033】

活性化化合物を含むそのような調製物の例は：

I. 90重量部の活性化化合物及び10重量部のN-メチルピロリドンの溶液；この溶液は、微細滴(microdrop)の形態での使用に相当である；

II. 20重量部の活性化化合物、80重量部のオキシレン、10重量部の、8~10モルのエチレンオキシドと1モルのオレイン酸N-モノエタノールアミドとの付加物、5重量部のドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩、5重量部の、40モルのエチレンオキシドと1モルのひまし油との付加物の混合物；溶液を水に微細に分布させることによって分散物が得られる；

III. 20重量部の活性化化合物、40重量部のシクロヘキサノン、30重量部のイソブタノール、20重量部の、40モルのエチレンオキシドと1モルのひまし油との付加物の水性分散物；

IV. 20重量部の活性化化合物、25重量部のシクロヘキサノール、65重量部の沸点210~280の鉱油画分及び10重量部の、40モルのエチレンオキシドと1モルのひまし油との付加物の水性分散物；

V. 80重量部の活性化化合物、3重量部のジイソブチルナフタレン-1-スルホン酸のナトリウム塩、10重量部の、サルファイト廃液からのリグノスルホン酸のナトリウム塩及び7重量部の微粉シリカゲルの、ハンマーミルで粉砕した混合物；この混合物を水に微細に分布させることによって、噴霧混合物が得られる；

VI. 3重量部の活性化化合物及び97重量部の微細に分割したカオリンの完全混合物；この粉塵は、3重量%の活性化化合物を含む；

VII. 30重量部の活性化化合物、92重量部の微粉シリカゲル及び、8重量部の、このシリカゲルの表面上に噴霧されたパラフィンオイルの完全混合物；この製剤は、活性化化合物に良

10

20

30

40

50

好な粘着性を与える；

VIII. 40重量部の活性化合物、10重量部のフェノールスルホン酸のナトリウム塩 / 尿素 / ホルムアルデヒド縮合物、2重量部のシリカゲル及び48重量部の水の安定な水性分散物；この分散物はさらに希釈され得る；

IX. 20重量部の活性化合物、2重量部のドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩、8重量部の脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、20重量部のフェノールスルホン酸のナトリウム塩 / 尿素 / ホルムアルデヒド縮合物及び88重量部のパラフィン系鉱油の安定な油性分散物。

【実施例】

【0034】

化合物及び混合物の殺菌活性は、以下の実験によって証明することができる：

活性化合物は、別々に又は一緒にして、アセトン又はDMSO中に0.25重量%の活性化合物を含むストック溶液として製造された。1重量%の乳化剤Uniperol（商標）EL（エトキシ化アルキルフェノールに基づく乳化及び分散の作用を有する湿潤剤）がこの溶液に添加され、混合物は、所望の濃度まで水で希釈された。

【0035】

使用例：Alternaria solaniに起因するトマトの夏疫病に対する活性

「Grosse Fleischtomate St. Pierre」品種の鉢植えの植物の葉に、滴り落ちるまで(runnoff point)、以下に記載した活性化合物濃度を有する水性懸濁物を噴霧した。次の日、葉を $0.17 \times 10^6$ 個の孢子/mlの密度を有する2%濃度のバイオモルト(biomalt)溶液中のAlternaria solaniの水性孢子懸濁物を用いて感染させた。次に植物は、20～22の水蒸気飽和室に置かれた。5日後、未処理であるが感染させた対照植物の葉への初期の枯れは、%で視覚的に感染を決定することができる程度にまで進行した。

【0036】

感染した葉の領域をパーセントで決定することによって評価を行なった。これらの百分率は効力(efficacy)に換算された。

【0037】

効力(E)は、アボットの式(Abbot's formula)を用いて、以下のように計算される：

$$E = (1 - \frac{\text{A}}{\text{B}}) \cdot 100$$

Aは、%で表した、処理した植物の菌感染に相当し、

Bは、%で表した、未処理(対照)植物の菌感染に相当する。

【0038】

0の効力は、処理した植物の感染レベルが、未処理の対照植物の感染レベルに相当することを意味し；100の効力は、処理した植物が感染しなかったことを意味する。

【0039】

活性化合物混合物の予想される効力は、コルビーの式(Colby's formula) [S.R. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)]を用いて決定され、観察された効力と比較される。

【0040】

コルビーの式：

$$E = x + y - \frac{x \cdot y}{100}$$

Eは、%で表した、濃度a及びbで活性化合物A及びBの混合物を使用したときの、未処理の対照の予想される効力であり、

xは、%で表した、濃度aで活性化合物Aを使用したときの、未処理の対照の効力であり、

yは、%で表した、濃度bで活性化合物Bを使用したときの、未処理の対照の効力である。

10

20

30

40

【表 2】

表A-個々の活性化化合物

実施例	活性化化合物	噴霧液中の活性化化合物の濃度 [ppm]	未処理対照における効力 (%)
1	対照 (未処理)	(72% 感染)	0
2	I (ジチアノン)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44
3	II-1 (ピリメタニル： pyrimethanil)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (シプロジニル： cyprodinil)	63	86
		16	72
		8	44

10

20

【表 3】

表B - 本発明の組合せ

実施例	活性化化合物混合物 濃度 混合比	観察された効力	計算された 効力*)
5	I + II-1 63 + 8 ppm 8 : 1	100	86
6	I + II-1 31 + 31 ppm 1 : 1	99	79
7	I + II-1 16 + 16 ppm 1 : 1	93	65
8	I + II-1 8 + 63 ppm 1 : 8	100	44
9	I + II-2 63 + 8 ppm 8 : 1	100	92
10	I + II-2 16 + 16 ppm 1 : 1	100	90
11	I + II-2 8 + 8 ppm 1 : 1	100	69
12	I + II-2 8 + 63 ppm 1 : 8	100	92

\*) コルビーの式を用いて計算された効力

## 【0041】

この試験結果は、全ての混合比について、本発明による混合物の観察された効力は、コルビーの式を用いて予想される効力より顕著に高いことを示す。

10

20

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 アメルマン, エベルハルト  
ドイツ連邦共和国 6 4 6 4 6 ヘッペンハイム, フォン - ガーゲルン - シュトラーセ 2
- (72)発明者 スティール, ラインハルト  
ドイツ連邦共和国 6 7 2 5 1 フラインズハイム, ヤンシュトラーセ 8
- (72)発明者 シェーフル, ウルリッヒ  
ドイツ連邦共和国 6 8 7 8 2 ブレール, ルフトシフリング 2 2シー
- (72)発明者 シェルベルガー, クラウス  
ドイツ連邦共和国 6 7 1 6 1 ゲーンハイム, トラミネルヴェーク 2
- (72)発明者 シェラー, マリア  
ドイツ連邦共和国 7 6 8 2 9 ゴッドラムスタイン, ヘルマン - ユールゲンス - シュトラーセ  
3 0
- (72)発明者 ヘンニンゲン, ミヒャエル  
ドイツ連邦共和国 6 7 2 2 7 フランケンタール, タルペンシュトラーセ 7
- (72)発明者 ゴールド, ランドール, イーヴン  
ドイツ連邦共和国 6 7 2 8 3 オブリグハイム, ビルケンヴェーク 3

審査官 今井 周一郎

- (56)参考文献 特開平7 - 1 0 1 8 1 3 ( J P , A )  
特開平6 - 3 2 9 5 0 5 ( J P , A )  
特表2 0 0 5 - 5 0 7 4 3 0 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

A01N 43/32  
A01N 43/54  
CA/REGISTRY(STN)