

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
A01N 43/64
A01N 47/34

(45) 공고일자 1988년 12월 07일
(11) 공고번호 특 1988-0002613

(21) 출원번호	특 1983-0001688	(65) 공개번호	특 1984-0004343
(22) 출원일자	1983년 04월 21일	(43) 공개일자	1984년 10월 15일
(30) 우선권주장	68097/82 1982년 04월 22일 일본 (JP)		
(71) 출원인	스미토모 가가꾸고오교 가부시끼가이샤 히지가따 다께시 일본국 오오사까시 히가시구 기따하마 5쵸메 15번지		

(72) 발명자 이시구리 유끼오
일본국 효오고겐 타까라쥬카시 메후 2-14-7
타까노 히로타카
일본국 효오고겐 타까라쥬카시 메후 2-14-7
후나끼 유지
일본국 오오사까후 토요나까시 소네히가시마찌 2-10-3-356

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 정훈 (책자공보 제 1491호)

(54) 살균제 조성물 및 균류 억제방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

살균제 조성물 및 균류 억제방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유효성분으로서 (E)-1-(2,4-디클로로페닐)4,4-디메틸-2-(1,2,4-트리아졸-1-일)-1-펜텐-3-올(하기에서 "화합물 A"라 표시한다)과, 메틸-1-(부틸카르바모일) 벤즈이미다졸-2-일카르바메이트(하기에서 "베노밀"이라 표시한다), 2-(4-티아졸릴)-벤즈이미다졸(하기에서 "티아벤다졸"이라 표시한다), 메틸벤즈이미다졸-2-일카르바메이트(하기에서 "카르벤다짐"이라 표시한다), 2-(2-푸릴)벤즈이미다졸(하기에서 "푸베리다졸"이라 표시한다), 1,2-비스(3-메톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠(하기에서 "메틸티오파네이트"라 표시한다), 또는 1,2-비스(3-에톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠(하기에서 "티오파네이트"라 표시한다)로 부터 선택되는 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제, 그리고 불활성 담체로 이루어진 살균제 조성물에 관한 것이다.

문헌 [The Pesticide Manual, 6th ed.]에 설명된 바와 같이 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제는 과수, 야채등의 광범위한 식물질병에 대한 예방적 효과 및 치료적 효과, 그리고 신속한 효과, 잔류 효과 뿐만 아니라 침투성을 갖는 우수한 화합물이다.

그러나 최근에 흰가루병, 회색곰팡이병등과 같은 주요식물 질병에 약품저항성 균류가 출현하여 심각한 문제를 일으키고 있다(Longman : Systemic fungicides edited by R.W.March, 1972).

영국 특허출원 GB 2046260 A에 언급한 것처럼 화합물 A는 곡물, 과수 야채등의 흰가루병, 녹병등에 충분한 억제효과를 가진 우수한 화합물이다. 또한 화합물 A는 우수한 특성을 갖는데 예를들면 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제에 저항성인 변종에 대한 억제효과를 갖는다.

본 발명자들은 가능한한 적은양으로 많은 식물 질병들을 동시에 억제할 수 있는 살균제에 대하여 광범위하게 연구하였다. 그 결과 본 발명의 조성물은 유효화합물의 억제효과를 유지할 뿐만아니라 적은양으로 동시에 수많은 식물질병을 예방적으로 그리고 치료적으로 억제할 수 있음을 발견하였다.

본 발명의 조성물은 유효성분으로서 화합물 A와 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제를 가지고 있다. 두 성분의 중량비는 화합물 A 1중량부당 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제 0.1~10중량부이다.

본 발명의 조성물이 예방 또는 치료 조절효과를 가지고 있는 병원균은 다음과 같다.

병의 도열병, 깨씨무늬병, 모잘록병 ; 보리의 흰가루병, 붉은곰팡이병, 줄녹병, 줄기녹병, 붉은 녹병, 좁녹병, 티플라(Thphula) 종., 마이크로벡트리엘라 니발리스(Micronectriella nivalis), 겉깜부기병, U.누다(nuda), 프슈도세르코스포렐라 헤르포트리초이데스(Pseudocercospora)

herpotrichoides), 구름무늬병, 잎마름병, 렙토스파에리아 노도룸(Leptosphaeria nodorum) ; 감귤의 수지병, 더덩이병, 녹색곰팡이병, 푸른곰팡이병 ; 사과의 꽃썩음병, 부란병, 흰가루병, 반점낙엽병, 검은별무늬병 ; 서양배의 벤틀리아 나시콜라(Venturia nashicola), 검은무늬병, 붉은별무늬병 ; 복숭아의 스크레로티니아 시네리아(Sclerotinia cinerea), 검은점무늬병, 포몹시스(Phomopsis) 종 ; 포도의 세누무늬병, 탄저병, 흰가루병, 녹병 ; 감의 탄저병, 모무늬낙엽병, 동근무늬낙엽병 ; 참외의 탄저병, 흰가루병, 덩굴마름병 ; 결동근무늬병, 잎곰팡이병 ; 가지의 갈색무늬병, 흰가루병 ; 평지과 식물의 검은무늬병, 세르코스포렐라 브라시카에(Cercospora brassicae) ; 스프링 오니온(Spring onion)의 푸시니아 알리아이(Puccinia allii) ; 콩의 자주빛무늬병, 엘시노에 글리시스(Elsinoe glycines), 미이라병 ; 강낭콩의 탄저병 ; 땅콩의 마이코스파에헬라 페트소니툼(Mycosphaerella Personatum), 세르코스포라 아라키디콜라(Cercospora arachidi-cola) ; 완두콩의 흰가루병 ; 감자의 결동근무늬병 ; 딸기의 흰가루병 ; 차의 엑소바시디움 레티콜라툼(Exobasidium reticulatum), 엘시노에 류코스필라(Elsinoe leucospila) ; 담배의 붉은 무늬병, 흰가루병, 콜레토티리쿰 타바쿰(Colletotrichum tabacum) ; 사탕무의 갈색무늬병 ; 장미의 검은무늬병, 흰가루병 ; 국화의 갈색무늬병, 흰녹병 ; 기타 작물의 회색곰팡이병, 스크레로티니아 스크레로티오룸(Sclerotinia sclerotiorum)등.

따라서 본 발명의 조성물은 논, 밭, 과수원, 다원, 목초지, 잔디밭 등에 살포할 수 있다. 본 발명의 조성물의 실제 사용시에는 어떤 다른 성분의 첨가없이 본 유효 화합물만 사용할 수도 있으나, 보통 고체담체, 액체담체, 계면활성제, 다른 보조제와 혼합하여 수화제(Wetttable powder), 유동제(flowable), 입제, 분제 등의 형태로 제제된다.

본 조성물은 활성 성분을 0.1~99.9중량%, 바람직하게는 1~99중량% 만큼 함유한다. 고체담체는 예로서는 카올린클레이, 아타풀가이트, 벤토나이트, 일본 산성 클레이 피로필라이트 탈크, 규조토, 칼사이트, 옥수수분말, 호두껍질분말, 우레아, 황산암모늄, 합성실리콘옥사이드 수화물 등의 미세분말 또는 과립이 있다. 액체담체와 종류로는 크실렌, 메틸나프탈렌 등과 같은 방향족 탄화수소 ; 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 셀로솔브와 같은 알콜 ; 아세톤, 시클로헥산, 이소프로판올 등과 같은 케톤 ; 콩기름, 면실유 등과 같은 식물유 ; 디메틸설펙사이드, 아세토니트릴, 물 등이 있다.

유화, 분산, 또는 습윤-분산 등에 사용되는 계면활성의 예로서는 알킬설펙사이드 에스테르염, 알킬(아릴)설펙사이드염, 디알킬설펙사이드염, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르 포스페이트염, 나프탈렌 설펙산 포르말린 축합물 등과 같은 음이온성 계면활성제 ; 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록공중합체, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르등과 같은 비이온성 계면활성제가 있다. 보조제의 예로서는 리그닌 설펙사이드염, 아르기네이트염, 폴리비닐알코올, 아라비아고무, CMC(카복시메틸셀룰로오스), PAP(이소프로필산 포스페이트)등이 있다. 하기에 제제예를 보인다. 여기서 부는 중량부를 말한다.

[제제예 1]

10부의 화합물 A, 20부의 카르벤다짐, 3부의 칼슘 리그노닌 설펙사이드, 그리고 65부의 합성 실리콘 옥사이드 수화물을 상호 친밀하게 분쇄 및 혼합하여 수화제를 제제하였다.

[제제예 2]

1부의 화합물 A, 2부의 베노밀(Venomyl), 1부의 합성 실리콘옥사이드 수화물, 2부의 칼슘리그닌설펙사이드, 30부의 벤토나이트, 그리고 64부의 카올린클레이를 상호친밀하게 분쇄 및 혼합한 다음 물을 넣어 반죽하고 다시 과립화하고 건조시켜서 입제(granular)를 수득하였다.

[제제예 3]

10부의 화합물 A, 15부의 메틸티오파네이트, 3부의 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노올레에이트, 3부의 CMC, 그리고 69부의 물을 섞고, 유효성분의 입자크기가 5 μ 또는 그보다 적도록 습식으로 갈아서 유동제로 제제하였다.

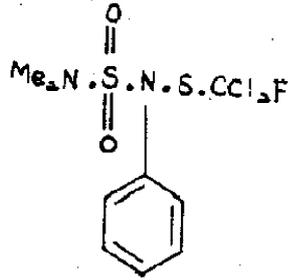
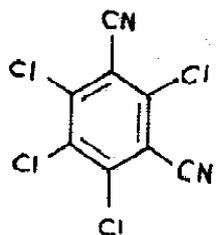
[제제예 4]

0.5부의 화합물 A, 1.5부의 티아벤다졸, 88부의 카올린클레이, 그리고 10부의 탈크를 친밀하게 분쇄 및 혼합하여 분제(dust)를 수득하였다. 본 조성물은 그 자체로 또는 물로 희석한 후에 잎이나, 토양에 살포할 수 있다. 다른 살균제들과의 조합에 의하여 억제효과를 기대할 수 있다. 또한, 본 조성물들은 살충제, 살응애제, 살선충제, 제초제, 식물성장조절제, 비료, 토질개량제 등과의 조합으로도 사용할 수 있다.

본 조성물의 실제 사용시에는 활성성분 살포량은 아아르당 통상 1~500g, 바람직하게는 10~100g이다. 수화제, 유동제등을 물로 희석시에는 활성성분 살포농도는 0.001~0.5%, 바람직하게는 0.01~0.1%이며, 상기 조성물들은 그 자체로서 입제 및 분제를 첨가하지 않고 살포할 수 있다.

본 조성물의 식물질병에 대한 억제효과를 시험예에 의하여 보인다. 시험 화합물은 상술한 화합물 A, 베노밀, 티아벤다졸, 카르벤다짐, 푸베리다졸, 메틸티오파네이트, 및 티오파네이트이다. 비교참고로 사용된 살균제는 하기표의 화합물 기호로 제시하였다.

[표]

화합물 기호	화학구조	일반명
B		디클로로 플루아나이드
C		폴로모탈 로닐

시험식물의 질병조건, 즉, 잎과 줄기의 집락과 병해에 따라 억제효과를 6단계로 평가하여 0 내지 5로 표시하였다.

- 5 : 집락과 병해가 전혀 관찰되지 않는다. 2 : 약 50%의 집락과 손상이 관찰되었다.
- 4 : 약 10%의 집락과 손상이 관찰되었다. 1 : 약 70%의 집락과 손상이 관찰되었다.
- 3 : 약 30%의 집락과 손상이 관찰되었다. 0 : 질병조건에 있어서 비처리의 경우와 차이가 없다.

[시험예 1]

오이 회색곰팡이에 대한 억제효과 시범 (예방효과)

플라스틱 포트에 모래흙을 채우고 오이(사가미 한지로)를 파종하여 온실내에서 8일간 성장시켰다. 제제에 1에 따라 제제된 시험 화합물의 수화제를 미리 결정된 농도로 물로 희석한 후 떡잎이 나온 상기 오이 묘종위에 분무하였다. 그 다음, 오이의 회색곰팡이병을 일으키는 균류를 함유한 한천조각을 오이의 묘종에 정착시켜 접종시켰다. 접종후, 오이의 묘종을 높은 습도, 20℃에서 3일 동안 성장시킨 다음, 억제효과를 검사하였다. 결과는 표1에 보였다.

[표 1]

시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과	시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과
A	10	0	티오파나이트	10	3
A	3	0	"	7	2
베노딜	10	3	A+베노딜	3+7	5
"	7	3	A+티아벤다졸	3+7	5
티아벤다졸	10	2	A+카르벤다짐	3+7	5
"	7	2	A+푸베리다짐	3+7	5
카르벤다짐	10	3	A+메틸티오파나이트	3+7	5
"	7	3	A+티오파나이트	3+7	5
푸베리다짐	10	2			
"	7	2			
메틸티오파나이트	10	3			
"	7	2			
B	100	2	B	100	2

[실시에 2]

오이 흰가루병에 대한 억제효과 (예방효과)

플라스틱포트에 모래흙을 채우고 오이(사기미 한지로)를 파종하여 온실내에서 20일간 성장시켰다. 제제에 1에 따라 제제된 시험 화합물의 수화제를 미리 결정된 농도로 물로 희석한 후, 두번째 잎이 나온 상기 오이 묘종의 잎에 분무하였다. 그 다음, 오이의 흰가루병을 일으키는 균류의 포자-현탁액을 오이의 묘종에 분무하여 접종시켰다. 접종후, 묘종을 20℃에서 10일 동안 성장시킨 다음 억제효과를 검사하였다. 결과를 표2에 보였다.

[표 2]

시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과	시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과
A	3	3	메틸티오파나이트	3	1
"	1	2	"	2	0
베노딜	3	1	티오파나이트	3	1
"	2	0	"	2	0
티아벤다졸	3	0	A+베노딜	1+2	5
"	2	1	A+티아벤다졸	1+2	5
카르벤다짐	3	1	A+카르벤다짐	1+2	5
"	2	1	A+푸베리다짐	1+2	5
푸베리다짐	3	1	A+메틸티오파나이트	1+2	5
"	2	0	A+티오파나이트	1+2	5
B	100	3	B	100	3

[시험에 3]

벼 도열병에 대한 억제효과 (예방 효과)

플라스틱 포트에 모래흙을 채우고 벼(긴끼 제33호)를 파종하여 온실내에서 성장시켰다. 제제에 1에 따라 제제된 시험 화합물의 수화제를 미리 결정된 농도로 물로 희석한 후, 세번째 잎이 나온 벼의 묘종위에 분무하였다.

그다음, 벼의 도열병을 일으키는 균류의 포자 현탁액을 벼의 묘종에 분무하여 접종시켰다. 접종후 벼는 높은습도, 25℃에서 4일동안 성장시킨 다음 억제효과를 검사하였다. 결과를 표3에 보였다.

[표 3]

시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과	시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과
A	75	3	메틸티오파네이트	75	3
"	25	1	"	50	2
베노밀	75	3	티오파네이트	75	2
"	50	2	"	50	2
티아벤다졸	75	2	A+베노밀	25+50	5
"	50	1	A+티아벤다졸	25+50	5
카르벤다짐	75	3	A+카르벤다짐	25+50	5
"	50	2	A+푸베리다졸	25+50	5
푸베리다졸	75	3	A+메틸티오파네이트	25+50	5
"	50	2	A+티오파네이트	25+50	5

[시험예 4]

중국 양배추의 감염에 대한 억제효과 (세르코스포렐라 브라시카에 "Cercospora brassicae") (치료효과)

플라스틱 포트에 모래흙을 채우고 중국양배추 (나가고까 제2호)를 파종하여 온실내에서 30일간 성장시켰다. 두번째 잎이 나온 상기 중국양배추 묘종에 중국양배추의 세르코스포렐라 브라시카에의 포자현탁액을 분무하여 접종시켰다. 접종후, 묘종을 20℃, 다습한 조건하에서 1일간 두었다.

제제에 1에 따라 제제된 시험 화합물의 수화제를 미리 결정된 농도로 물로 희석한 후, 충분히 잎에 정착하도록 묘종에 분무하였다. 그후 묘종은 온실에서 14일동안 성장시킨 다음 억제효과를 검사하였다. 결과를 표4에 보였다.

[표 4]

시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과	시험 화합물	유효성분의 살포농도 (ppm)	억제효과
A	10	3	메틸티오파네이트	10	2
"	3	1	"	7	1
베노밀	10	2	티오파네이트	10	1
"	7	2	"	7	1
티아벤다졸	10	2	A+베노밀	3+7	5
"	7	1	A+티아벤다졸	3+7	5
카르벤다짐	10	2	A+카르벤다짐	3+7	5
"	7	2	A+푸베리다졸	3+7	5
푸베리다졸	10	2	A+메틸티오파네이트	3+7	5
"	7	1	A+티오파네이트	3+7	5
C	100	0	C	100	0

(57) 청구의 범위

청구항 1

불활성 담체와, 활성성분으로서 총중량이 전체 중량의 0.1~99.9중량%를 차지하며 그 중량비가 중량부로 1:0.1~10인 (E)-1-(2,4-디클로로페닐)-4,4-디메틸-2-(1,2,4-트리아졸-1-일)-1-펜텐-3-올과 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제로 이루어짐을 특징으로 하는 살균제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, (E)-1-(2,4-디클로로페닐)-4,4-디메틸-2-(1,2,4-트리아졸-1-일)-1-펜텐-3-올과 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제의 중량비가 중량부로 0.5:5임을 특징으로 하는 살균제 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, (E)-1-(2,4-디클로로페닐)-4,4-디메틸-2-(1,2,4-트리아졸-1-일)-1-펜텐-3-올과 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제의 총중량이 1~99중량%임을 특징으로 하는 살균제 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 벤즈이미다졸-티오파네이트형 살균제는 메틸-1-(부틸카르바모일) 벤즈이미다졸-2-일 카르바메이트, 2-(4-티아졸릴) 벤즈이미다졸, 메틸벤즈이미다졸-2-일 카르바메이트, 2-(2-푸릴) 벤즈이미다졸, 1,2-비스 (3-메톡시-카르보닐-2-티오우레이도) 벤젠 또는 1,2-비스 (3-메톡시-카르보닐-2-티오우레이도) 벤젠임을 특징으로 하는 살균제 조성물.

청구항 5

균류에 제1항에 따른 살균제 조성물을 살균적 유효량만큼 살포하는 것이 특징으로 하는 균류 억제방법.