

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/32 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816153.2

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305375C

[22] 申请日 2003.6.30 [21] 申请号 03816153.2

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 8 [33] DE [31] 10230802.0

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006887 2003. 6. 30

[87] 国际公布 WO2004/004461 德 2004. 1. 15

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 7

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 E·阿莫尔曼 R·施蒂尔勒

U·舍夫尔 K·舍尔贝格尔

M·舍勒尔 M·亨尼格森

R·E·戈尔德

[56] 参考文献

EP0236689A2 1987. 9. 16

EP310550A1 1989. 4. 5

EP224339A2 1987. 6. 3

US5532262A 1996. 7. 2

审查员 张春艳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

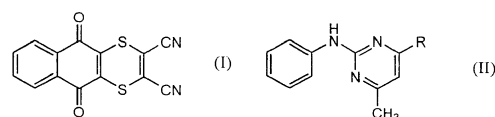
权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

基于二噻农的杀真菌混合物

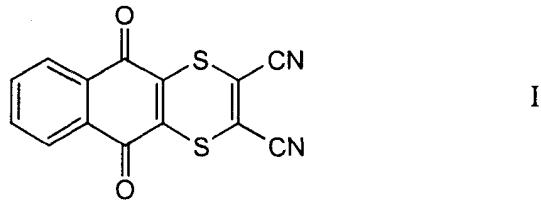
[57] 摘要

本发明涉及包含协同有效量的 A) 式 (I) 化合物和 B) 式 (II) 的嘧啶衍生物的杀真菌混合物, 其中 R 代表甲基、环丙基或 1-丙炔基。本发明还涉及使用化合物 (I) 和 (II) 的混合物防治寄生真菌的方法以及化合物 (I) 和 (II) 在生产这类混合物中的用途。



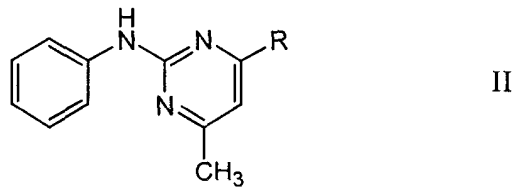
1. 一种杀真菌混合物，包含如下化合物：

A) 式 I 化合物：



和

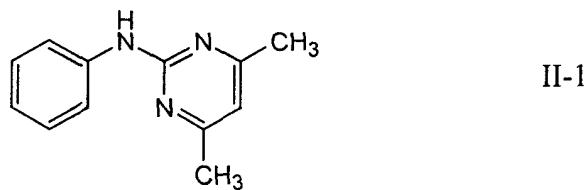
B) 式 II 的嘧啶衍生物：



其中 R 为甲基或环丙基，

其中化合物 I 与化合物 II 的重量比为 10:1-1:100。

2. 如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物，包含化合物 II-1 作为嘧啶衍生物 II：



3. 一种杀真菌组合物，包含固体或液体载体和如权利要求 1 所要求的混合物。

4. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所述的式 I 化合物和式 II 化合物处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间，其中化合物 I 与化合物 II 的重量比为 10:1-1:100。

5. 如权利要求 4 所要求的方法，包括用 5-2000g/ha 如权利要求 1 所述的化合物 I 处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间。

6. 如权利要求 4 所要求的方法，包括用 5-500g/ha 至少一种如权利要求 1 所述的化合物 II 处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种

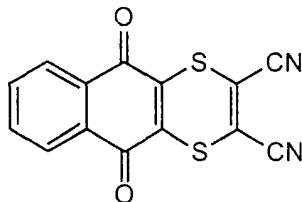
子、土壤、区域、材料或空间。

7. 一种使用权利要求1所述的式I和II化合物制备如权利要求1所要求的混合物的方法。

基于二噻农的杀真菌混合物

本发明涉及杀真菌混合物，包含协同有效量的如下化合物：

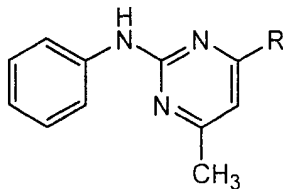
A) 式 I 化合物：



I

和

B) 式 II 的嘧啶衍生物：



II

其中 R 为甲基、环丙基或 1-丙炔基。

此外，本发明还涉及使用化合物 I 和 II 的混合物防治有害真菌的方法，以及化合物 I 和 II 在制备该类混合物中的用途。

式 I 化合物(通用名：二噻农)及其制备方法描述于 GB-A 857 383 中。

式 II 化合物、其制备及其对有害真菌的作用同样由下列文献已知：

化合物号	R	通用名	文献
II-1	甲基	二甲嘧菌胺	DD-A 151 404
II-2	环丙基	环丙嘧啶	EP-A 310 550
II-3	1-丙炔基	嘧菌胺	EP-A 224 339

本发明的目的是提供对有害真菌具有改进的活性且活性化合物的总施用量降低的混合物(协同增效混合物)，以降低施用率并拓宽已知化合物的活性谱。

我们发现该目的由开头所定义的混合物实现。此外，我们发现与仅使用单独的化合物可能获得的防治相比，同时，即一起或单独施用化合物 I 和 II，或依次施用化合物 I 和 II 对有害真菌提供了更好的防治。

通常施用化合物 I 与一种嘧啶衍生物 II 的混合物。然而，在某些情况下，化合物 I 与两种或更多种嘧啶衍生物 II 的混合物可能是有利的。

特别优选化合物 II-1 和 II-2。

由于其碱性特征，化合物 II-1 至 II-3 能够与无机或有机酸或金属离子形成盐或加合物。

无机酸的实例是氢卤酸如氢氟酸、盐酸、氢溴酸以及氢碘酸，此外还有硫酸、磷酸、碳酸和硝酸。

合适的有机酸例如是甲酸和链烷酸，如乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸和丙酸，以及羟基乙酸、硫氰酸、乳酸、琥珀酸、柠檬酸、苯甲酸、肉桂酸、草酸、烷基磺酸(具有带有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基的磺酸)、芳基磺酸或芳基二磺酸(芳族基团如苯基和萘基，其带有一个或两个磺基)、烷基膦酸(具有带有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基的膦酸)、芳基膦酸或芳基二膦酸(芳族基团如苯基和萘基，其带有一个或两个膦酸基团)，其中烷基或芳基可以带有其它取代基，例如对甲苯磺酸、水杨酸、对氨基水杨酸、2-苯氧基苯甲酸、2-乙酰氧基苯甲酸等。

合适的金属离子尤其是第二主族元素的离子，尤其是钙和镁离子，第三和第四主族元素的离子，尤其是铝、锡和铅的离子，以及第一至第八过渡族元素的离子，尤其是铬、锰、铁、钴、镍、铜和锌的离子，以及其他。特别优选第四过渡族元素的金属离子。金属可以各种它们可能呈现的各种化合价存在。

在制备混合物时，优选使用纯的活性化合物 I 和 II，根据需要，可以向其中混入其它对抗有害真菌或其它害虫如昆虫、蜘蛛或线虫的活性化合物，或具有除草作用或生长调节作用的活性化合物或肥料。

化合物 I 和 II 的混合物或同时联合或单独施用的化合物 I 和 II 对宽范围的植物病原性真菌具有显著的活性，所述真菌尤其选自子囊菌纲(Ascomycetes)、半知菌纲(Deuteromycetes)、卵菌纲(Oomycetes)和担子菌纲(Basidiomycetes)真菌。它们中的一些起内吸作用并因此也适于用作叶面和土壤作用杀真菌剂。

它们对在各种作物如棉花、蔬菜品种(例如黄瓜、豆类和葫芦科植物)、

大麦、禾草、燕麦、咖啡、玉米、水果品种、稻、黑麦、大豆、葡萄藤、小麦、观赏植物、甘蔗以及各种种子中防治大量真菌尤其重要。

它们特别适于防治下列植物病原性真菌：葫芦科植物中的二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)和单丝壳(*Sphaerotheca fuliginea*)，苹果中的苹果白粉病菌(*Podosphaera leucotricha*)，葡萄藤中的葡萄钩丝壳(*Uncinula necator*)，棉花、稻和草坪中的丝核菌(*Rhizoctonia*)属，禾谷类和甘蔗中的黑粉菌(*Ustilago*)属，苹果中的苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*) (黑星病)，小麦中的小麦颖枯病菌(*Septoria nodorum*)，草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤中的灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*) (灰霉病)，花生中的落花生尾孢(*Cercospora arachidicola*)，小麦和大麦中的眼斑病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*)，土豆和西红柿中的致病疫霉(*Phytophthora infestans*)，葫芦科植物和啤酒花中的假霜霉(*Pseudoperonospora*)属，葡萄藤中的葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*)，蔬菜和水果中的链格孢(*Alternaria*)属以及镰孢霉(*Fusarium*)和轮枝孢(*Verticillium*)属。

化合物 I 和 II 可以同时，即一起或者单独施用或依次施用，在单独施用下的顺序通常对防治结果没有任何影响。

化合物 I 和 II 通常以 10:1-1:100，优选 1:1-1:10，尤其是 1:1-1:5 的重量比施用。

相应地，化合物 I 的施用率通常为 5-2000g/ha，优选 10-1000g/ha，尤其是 50-750g/ha。

取决于所需的效果，本发明混合物的施用率对化合物 II 而言为 5-500g/ha，优选 50-500g/ha，尤其是 50-200g/ha。

对于种子处理，该混合物的施用率通常为 0.001-1g/kg 种子，优选 0.01-0.5g/kg，尤其是 0.01-0.1g/kg。

若要防治植物病原性有害真菌，则化合物 I 和 II 的单独或联合施用或化合物 I 和 II 的混合物的施用通过在植物播种之前或之后或在植物出苗之前或之后对种子、植物或土壤喷雾或撒粉而进行。

本发明的杀真菌协同增效混合物或化合物 I 和 II 例如可以配制成即喷溶液、粉末和悬浮液形式或高度浓缩的水性、油性或其它悬浮液，分散体，

乳液，油分散体，糊，粉剂，撒播用材料或粒剂的形式，且可以通过喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇灌而施用。使用形式取决于意欲的目的；在每种情况下都应确保本发明混合物尽可能精细和均匀地分布。

配制剂通过本身已知的方式制备，例如通过加入溶剂和/或载体。通常将惰性添加剂如乳化剂或分散剂与配制剂混合。

合适的表面活性剂为芳族磺酸如木素-、苯酚-、萘-和二丁基萘磺酸以及脂肪酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐，烷基-和烷基芳基磺酸盐，烷基、月桂基醚和脂肪醇硫酸盐以及硫酸化十六-、十七-和十八烷醇或脂肪醇乙二醇醚的盐，磺化萘及其衍生物与甲醛的缩合物，萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物，聚氧乙烯辛基苯基醚，乙氧基化异辛基-、辛基-或壬基酚，烷基苯基聚乙二醇醚，三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，异十三烷醇，脂肪醇/氧化乙烯缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚，月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯，山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

粉末、撒播用材料和粉剂可以通过将化合物 I 和 II 或化合物 I 和 II 的混合物与固体载体混合或一起研磨而制备。

粒剂(例如涂层粒剂、浸渍粒剂或均相粒剂)通常通过将活性化合物与固体载体粘附而制备。

填料或固体载体例如为矿土如硅胶、硅酸、硅酸盐、滑石、高岭土、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁；磨碎的合成材料；肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素；植物来源的产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉；纤维素粉或其它固体载体。

配制剂通常包含 0.1-95 重量%，优选 0.5-90 重量%的化合物 I 和 II 之一，或化合物 I 和 II 的混合物。活性化合物以 90-100%，优选 95-100%的纯度(根据 NMR 光谱或 HPLC)使用。

化合物 I 和 II，混合物或对应的配制剂通过用杀真菌有效量的混合物或在单独施用的情况下用化合物 I 和 II 处理有害真菌或想要防治有害真菌的植物、种子、土壤、区域、材料或空间而施用。施用可以在有害真菌侵

染之前或之后进行。

包含活性化合物的该类制剂的实例如下：

I. 90 重量份活性化合物与 10 重量份 N-甲基吡咯烷酮的溶液；该溶液适于以微滴形式使用；

II. 20 重量份活性化合物、80 重量份二甲苯、10 重量份的 8-10mol 氧化乙烯与 1mol 油酸 N-单乙醇酰胺的加合物、5 重量份十二烷基苯磺酸钙、5 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的混合物；通过将该溶液精细分散于水中得到分散体；

III. 20 重量份活性化合物、40 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、20 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的水分散体；

IV. 20 重量份活性化合物、25 重量份环己醇、65 重量份沸点为 210-280°C 的矿物油馏分和 10 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的水分散体；

V. 80 重量份活性化合物、3 重量份二异丁基萘-1-磺酸钠、10 重量份来自亚硫酸盐废液的木素磺酸钠和 7 重量份粉状硅胶在锤磨机中研磨的混合物；通过将该混合物精细分散于水中得到喷雾混合物；

VI. 3 重量份活性化合物和 97 重量份细碎高岭土的均匀混合物；该粉剂包含 3 重量%活性化合物；

VII. 30 重量份活性化合物、92 重量份粉状硅胶和 8 重量份喷雾于该硅胶表面上的石蜡油的均匀混合物；该配制剂赋予活性化合物以良好的粘附性能；

VIII. 40 重量份活性化合物、10 重量份苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐、2 重量份硅胶和 48 重量份水的稳定水分散体，该分散体可以进一步稀释；

IX. 20 重量份活性化合物、2 重量份十二烷基苯磺酸钙、8 重量份脂肪醇聚乙二醇醚、20 重量份苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐和 88 重量份石蜡矿物油的稳定油分散体。

化合物和混合物的杀真菌活性可以由下列试验证实：

将活性化合物单独或一起制成在丙酮或 DMSO 中包含 0.25 重量%活性化合物的储备溶液。将 1 重量%的乳化剂 Uniperol® EL(基于乙氧基化烷

基酚的润湿剂，具有乳化和分散作用)加入该溶液中，并用水稀释该溶液至所需浓度。

应用实施例：对由早疫病菌(*Alternaria solani*)引起的番茄早疫病的活性

将栽培品种为“Große Fleischtomate St. Pierre”的盆栽植物的叶子用活性化合物浓度如下所述的含水悬浮液喷雾至滴流点。第二天将叶子用早疫病菌(*Alternaria solani*)在浓度为 2%的生物麦芽溶液中的含水孢子悬浮液(密度为 0.17×10^6 个孢子/ml)侵染。然后在 20-22°C 下将植物置于水蒸气饱和的室中。5 天后未处理但侵染的对照植物叶子上的早疫病发展到可以以 % 肉眼测定侵染的程度。

通过以 % 测定侵染叶面积而进行评价。将这些百分数转化成效力。

使用 Abbot 公式按如下计算效力(E):

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

α 对应于处理植物的真菌侵染百分数，和

β 对应于未处理(对照)植物的真菌侵染百分数。

效力为 0 表示处理植物的侵染水平对应于未处理对照植物的侵染水平；效力为 100 表示处理植物未受侵染。

活性化合物混合物的预期效力使用 Colby 公式[S. R. Colby, Weeds(杂草) 15, 20-22(1967)]确定并与观测到的效力比较。

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

E 为使用浓度为 a 和 b 的活性化合物 A 和 B 的混合物时的预期效力，以未处理对照的 % 表示，

x 为活性化合物 A 以浓度 a 使用时的效力，以未处理对照的 % 表示，

y 为活性化合物 B 以浓度 b 使用时的效力，以未处理对照的 % 表示。

表 A - 单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度[ppm]	效力，未处理对照的 %
1	对照(未处理)	(72%侵染)	0
2	I (二噻农)	63 31 16 8	86 79 65 44

3	II-1 (二甲嘧菌胺)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (环丙嘧啶)	63	86
		16	72
		8	44

表 B - 本发明的组合

实施例	活性化合物的混合物/浓度/混合比	观察到的效力	计算的效力*)
5	I+II-1 / 63+8ppm / 8 : 1	100	86
6	I+II-1 / 31+31ppm / 1 : 1	99	79
7	I+II-1 / 16+16ppm / 1 : 1	93	65
8	I+II-1 / 8+63ppm / 1 : 8	100	44
9	I+II-2 / 63+8ppm / 8 : 1	100	92
10	I+II-2 / 16+16ppm / 1 : 1	100	90
11	I+II-2 / 8+8ppm / 1 : 1	100	69
12	I+II-2 / 8+63ppm / 1 : 8	100	92

*) 使用 Colby 公式计算的效力

试验结果表明对于所有混合比, 观察到的本发明混合物的效力显著高于使用 Colby 公式预期的效力。