



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94116484.5

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

A01N 47/10

[43]公开日 1995年5月24日

[22]申请日 94.9.24

[30]优先权

[32]93.9.24 [33]DE[31]P4332628.5

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 H·温格特 H·索特 E·阿默曼

G·洛伦兹 R·索尔

K·赛尔伯格

M·汉姆佩尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 杀真菌剂混合物

[57]摘要

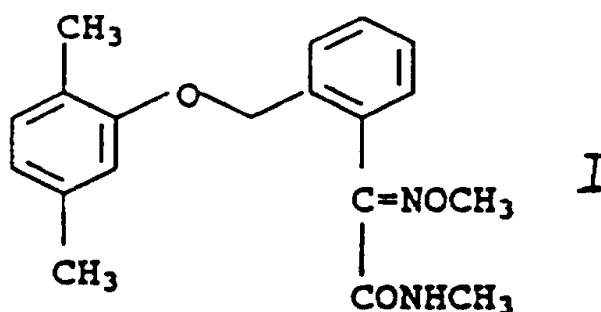
本发明涉及一种杀真菌剂混合物, 它含有协同有效量的式 I 的脲醚羧酰胺和选自下述的一种二硫代氨基甲酸盐 (II):

-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(锌的配合物)(II a),

-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(II b),

-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌的氨合物(II c) 和

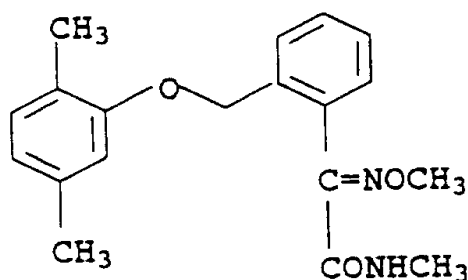
-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌(II d)。



(BJ)第 1456 号

1. 一种杀真菌剂混合物，它含有协同有效量的下列化合物：

a) 式 I 的脲醚羧酰胺



和

b) 选自下组的一种二硫代氨基甲酸盐 (II)

- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(锌配合物)(IIa)，
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(IIb)，
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌的氨合物(IIc)和
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌(IId)。

2. 权利要求 1 的杀真菌剂混合物，它含有权利要求 1 所定义的式 I 脲醚羧酰胺和亚乙基双(二硫代氨基甲酸锰(锌配合物)(IIa))。

3. 权利要求 1 的杀真菌剂混合物，它含有权利要求 1 所定义的式 I 脲醚羧酰胺和亚乙基双(二硫代氨基甲酸锰)(IIb)。

4. 权利要求 1 的杀真菌剂混合物，它含有权利要求 1 所定义的式 I 脲醚羧酰胺和亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌的氨合物(IIc)。

5. 权利要求 1 的杀真菌剂混合物，它含有权利要求 1 所定义的式 I 脲醚羧酰胺和亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌(IId)。

6. 权利要求 1 的杀真菌剂混合物，其中化合物 II 与化合物 I 的重量比是 2000 : 1 至 5 : 1。

7. 一种控制有害真菌的方法，它包括用权利要求 1 中的式 I 化合物和式 II 化合物处理有害的真菌、其环境或植物、种子、土壤、表面、材料或空间，以使其不受有害真菌的侵害。

8. 权利要求 7 的方法，其中同时结合或分别施用、或顺序施用权利要求 1 中的化合物 I 和化合物 II。

9. 权利要求 7 的方法，其中用 0.005 至 0.5 kg/ha 的权利要求 1 中的化合物 I 来处理有害真菌、其环境或植物、种子、土壤、表面、材料或空间，使其不受有害真菌侵害。

10. 权利要求 7 的方法，其中用 0.1 至 10 kg/ha 的权利要求 1 中的化合物 II 处理有害真菌、其环境或植物、种子、土壤、表面、材料或空间，使其不受有害真菌侵害。

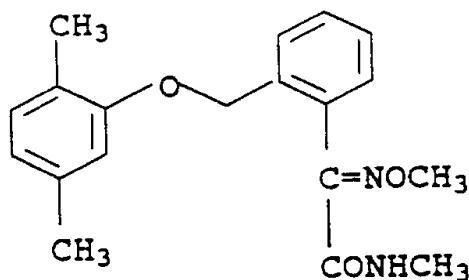
11. 一种用权利要求 1 定义的化合物 I 制备权利要求 1 的杀真菌活性协同混合物的方法。

12. 一种用权利要求 1 定义的化合物 II 制备权利要求 1 的杀真菌活性协同混合物的方法。

## 杀真菌剂混合物

本发明涉及一种杀真菌剂混合物，它含有协同有效量的下述化合物：

a) 式 I 的脲醚羧酰胺



和

b) 选自下组的一种二硫代氨基甲酸盐 (II)

- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(锌的配合物) (II a)
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰 (II b)
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌的氨合物 (II c) 和
- 亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌 (II d)。

本发明进一步涉及用上述的化合物 I 和 II 的混合物控制有害真菌的方法以及应用化合物 I 和化合物 II 制备这类混合物。

式 I 的化合物，其制备以及其抗有害真菌的活性公开于文献 (EP -A 477 631) 中。

二硫代氨基甲酸盐 II ( II a : 俗名代森锰锌, US-A 3,379,610; II b : 俗名代森锰, US-A 2,504,404; II c : 以前的俗名代森联, US-A 3,248,400; II d : 俗名: 代森锌, US-A 2,457,674 ), 它们的制备方法以及它们抗有害真菌的活性也是已知的。

就降低应用比率和扩大已知化合物活性范围而言, 本发明的基础是一种混合物(协同混合物), 它能使活性化合物的应用总量降低, 且具有提高的抗有害真菌的活性。

因此, 发现了本发明开头定义的混合物。另外还发现: 与单独使用各种化合物相比, 同时结合使用或分别使用化合物 I 和化合物 II、或依次使用化合物 I 和化合物 II, 有害真菌能够得到更好的控制。

就 C = X 双键而言, 式 I 化合物可以是 E 或 Z 构型(根据羧酸功能基)。因此式 I 化合物可以以纯 E 或 Z 异构体或者 E / Z 异构体混合物的形式应用于本发明混合物中。优选应用 E / Z 异构体混合物或 E 异构体, 而 E 异构体是特别优选的。

由于 NH 基团的碱性性质, 化合物 I 能与无机或有机酸或与金属离子生成盐或加成物。

无机酸的例子有氢卤酸如氢氟酸、盐酸、氢溴酸和氢碘酸, 硫酸, 磷酸和硝酸。

合适的有机酸是: 例如甲酸, 碳酸, 链烷酸如乙酸, 三氟乙酸, 三氯乙酸和丙酸以及乙醇酸, 硫氰酸, 乳酸, 琥珀酸, 柠檬酸, 苯甲酸, 肉桂酸, 草酸, 烷基磺酸(具有含 1 至 20 个碳原子直链或支链烷基的磺酸), 芳基磺酸或二磺酸(如芳基上带有一个或二个磺酸基团的苯和萘), 烷基膦酸(具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基膦酸), 芳基膦酸或二膦酸(如芳基上带着一个或二个膦酸基的苯或

萘)；所述烷基和芳基可进一步带有取代基，例如对-甲苯磺酸、水杨酸、对-氨基水杨酸、2-苯氧基苯甲酸、2-乙氧基苯甲酸等等。

合适的金属离子特别是：第二主族元素的离子，特别是钙和镁离子；第三和第四主族元素的离子，特别是铝、锡和铅离子；以及第一至第八副族元素的离子，特别是铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌离子等。特别优选的是第四周期副族元素的金属离子。本发明中的这些金属以适合它们的不同价态存在。

优选使用纯的活性化合物 I 和 II 制备本发明混合物，如果需要，可以向其中混入另外的抗有害真菌或其它害虫如昆虫、蜘蛛、线虫)的活性化合物，或者也可以任意地混入除莠剂或生长调节活性化合物或化肥。

使用化合物 I 和 II 的混合物以及同时结合使用或分别使用化合物 I 和 II，显示出优越的抗广谱植物病真菌的活性，特别是对于囊菌纲和担子菌纲。在某些情况下，它们有系统活性，因此也可用作叶和土壤的杀真菌剂。

它们对于控制各种农作物上的多种真菌具有特殊的重要性，所述农作物实例是棉花、蔬菜(例如黄瓜、豆角和葫芦)、大麦、草、燕麦、咖啡、玉米、水果植物、稻、裸麦、大豆、葡萄、小麦；装饰性植物；甘蔗和各种种子。

特别是本发明组合物适于控制下面植物病真菌：谷类植物上的麦类白粉菌(白粉病)、葫芦植物上的瓜类白粉菌和黄瓜白粉病球壳微生物、苹果植物上的苹果白粉病微生物、谷类植物上的柄锈菌类、棉花和草坪上的丝核菌类、谷类植物和甘蔗上的黑粉菌类、苹果上的苹果黑星病菌(黑星病)、谷类植物上的长蠕孢类、小麦上的麦类颖斑

枯病壳针孢微生物、草霉和葡萄植物上的灰绿葡萄孢（花腐病）、落花生植物上的花生褐斑病菌、小麦和大麦植物上的*Pseudocercospora herpotrichoides*、稻上的*Pyricularia oryzae*、土豆和西红柿植物上的马铃薯疫微生物、葡萄藤上的葡萄霜霉病、蔬菜和水果上的交链孢属以及镰刀微生物类和轮枝孢菌类。

另外本发明组合物可应用于材料的保护（例如木材的保存），例如抗拟青霉。

可同时结合或分别应用、或顺序应用化合物 I 和 II，分别应用的顺序一般不影响防治效果。

通常以重量比为 2000 : 1 至 5 : 1、优选 1000 : 1 至 5 : 1、最好 500 : 1 至 5 : 1（II : I）应用化合物 I 和 II。

根据所期望的效果类型，本发明的混合物中化合物 I 的施用率是 0.005 至 0.5 kg / ha，优选 0.01 至 0.5 kg / ha，最好是 0.01 至 0.3 kg / ha。相应地化合物 II 的施用率是 0.1 至 10 kg / ha，优选 0.5 至 5 kg / ha，最好 1 至 4 kg / ha。

处理种子时，一般使用的混合物的施用率为 0.001 至 100 g / kg 种子，优选 0.01 至 50 g / kg，最好是 0.01 至 10 g / kg。

如果要控制对植物致病的有害真菌，可以在植物播种前或播种后，或者在苗前或苗后对种子、植物或土壤进行喷雾或撒粉，以实施对分别的或结合的化合物 I 和 II 的应用或对化合物 I 和 II 的混合物的应用。

本发明的杀真菌剂协同混合物及化合物 I 和 II 可以制成例如可直接喷雾的形式溶液、粉剂和混悬液，或者制成高百分比的水、油或其它的混悬液、分散液、乳化液、油分散液、膏剂、撒粉组合物、散播组合物或颗粒剂等形式。也可通过喷雾、雾化、撒粉、散播或浇灌进

行施用。施用形式决定于预期的用途，每种情况下要保证本发明混合物分散得尽可能细小和均匀。

用本身已知的方法制备本发明制剂，例如通过加入溶剂和/或载体。通常向制剂中混入惰性添加剂如乳化剂或分散剂。

合适的表面活性物质是：芳族磺酸（例如木素磺酸、羧基苯磺酸、亚萘基磺酸和二丁基亚萘基磺酸）以及脂肪酸的碱金属盐、碱土金属盐或铵盐；烷基-和烷芳基磺酸盐；烷基醚、月桂醚和脂肪醇硫酸盐；以及硫酸化的十六、十七或十八烷醇或脂肪醇甘醇醚的盐；磺化的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；聚氧乙烯辛基苯酚醚；乙氧基化的异辛基、辛基或壬基苯酚、烷基苯酚或三丁基苯基聚乙二醇醚；烷芳基聚醚醇、异三癸基醇、脂肪醇-环氧乙烷缩聚物；乙氧基化的蓖麻油，聚氧乙烯或聚氧丙烯烷基醚；月桂醇聚乙二醇醚醋酸酯；山梨糖醇酯；木素-亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

通过将一种固体载体与化合物 I 或 II 的磨细物或与化合物 I 和 II 的混合物相混合或结合来制备粉剂、撒播剂、撒粉剂组合物。

通常使活性物质 I 或 II 或使活性物质 I 和 II 与一种固体载体结合来制备颗粒剂（例如包衣的、浸渍的或均匀的颗粒剂）。

所用的填充剂或固体载体是：例如无机矿物土（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、硫酸钙和硫酸镁、氧化镁），磨细的塑料化肥（如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素），植物产品（如谷粉、树皮粗粉、树粗粉、坚果外壳粗粉、纤维粉末）和其它固体载体。

制剂通常含 0.1 至 95%（重量），优选 0.5 至 90% 的化合物 I 或 II

一种化合物或化合物 I 和 II 的混合物。所用活性化合物的纯度是90%至100%，最好95%至100%（根据NMR或HPLC）。

通过用杀真菌有效量的化合物 I 和 II 的混合物或分别施用化合物 I 和 II 处理有害真菌或植物、种子、土壤、表面、材料或空间以防止有害真菌，来施用本发明化合物 I 或 II 和其混合物或相应的制剂。

本发明混合物抗有害真菌的协同效应的实施例。

通过下面的试验能证明本发明化合物和其混合物的杀真菌活性。

在含70%（重量）环己酮，20%（重量）的Nekanil® LN（lutensol® AP 6，具有基于乙氧基化的烷基苯酚的乳化剂和分散剂作用的润湿剂）和10%（重量）的Emulphor® EL（Emulan® EL，基于乙氧基化的脂肪族醇的乳化剂）的混合物中分别或结合制备20%浓度的本发明活性化合物的乳化液，然后用水稀释到所需浓度。

在测定被侵害叶面积百分数后进行评价。将得到的百分比转化为作用程度。根据Colby 公式 [R. S. Colby, Weeds 15, (1967) 20-22] 计算本发明活性化合物混合物的预计的作用程度，并与实测的作用程度相比较。

Colby公式：

$$E = x + y - x \times y / 100$$

E 是当以浓度 a 和 b 施用活性化合物 A 和 B 的混合物时，用未处理对照组的百分比表示的预期作用程度；

x 是当以浓度 a 施用活性化合物 A 时，以未处理的对照组的百分比表示的作用程度；

y 是当以浓度 b 施用活性化合物 B 时，以未处理的对照组的百分比表示的作用程度。

当作用程度为 0 时，处理过的植物的侵害度相当于未处理对照植物；作用程度为 100 时，已处理过植物未被侵害。

### 抗葡萄霜霉菌病的活性

用干态下含 80% 活性化合物和 20% 乳化剂的水喷雾液对盆栽 Muller-Thurgau 品种的葡萄的叶子进行喷雾。为了能估计活性化合物作用的持久性，在喷雾层干后将植物置于温室中 8 天。之后用葡萄霜霉病（葡萄霜霉菌病）游动孢子的悬浮液感染叶子。将葡萄植物首先于 24°C 水汽饱和的室内放置 48 小时，然后于 20 至 30°C 的温室中放置 5 天。在此之后又将植物置于潮湿的室内 16 小时以加速孢囊孢子的逸出。然后对叶末端真菌蔓延程度进行评价，结果列于下表中。

活性化合物	以 p p m 表示的喷雾剂 中活性化合物的浓度	以 % 表示的未处理对 照组的作用程度
对照组（未处理）	—	0
I .	3 1	9 3 . 5
	1 6	8 7
II . b	3 1 0	4 8
	1 6 0	3 5 . 3
本发明混合物	作用程度的观察值	作用程度的计算值*
I + II 31 + 310 1 : 1 0 混合物	9 9	9 6
I + II 16 + 160 1 : 1 0 混合物	9 9	9 1

\* ) 用 Colby 公式计算

试验表明在所有混合物比例中观察到的作用程度均高于Colby公式计算得到的作用程度。