



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101808511 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 200880108441.6

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2008.09.23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

07117088.0 2007.09.24 EP

A01N 3/04 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.24

A01N 43/653 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/062685 2008.09.23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/040339 DE 2009.04.02

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·施塔德勒 M·沃纳德 E·勃纳

H·普菲斯特纳 S·亨克斯

M·默克 S·哈姆森 E·哈登

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 2 页 说明书 39 页 附图 1 页

(54) 发明名称

作为伤口密封剂的组合物

(57) 摘要

本发明涉及以可喷雾或液体形式适合作为木本植物用伤口密封剂的组合物。本发明还涉及一种使用该类伤口密封剂保护木本植物以防止植物病原性真菌侵染,尤其是埃斯卡侵染的方法。这些组合物包含:a) 呈溶解或分散形式的水不溶性密封剂,其选自水不溶性成膜聚合物、蜡及其混合物;b) 至少一种植物保护剂,c) 至少一种挥发性稀释剂,尤其是含水稀释剂,以及合适的话 d) 至少一种非离子表面活性物质,其量基于密封材料为 10-100 重量%,尤其是 10-80 重量%。

1. 一种液体组合物,包含:
 - a) 呈溶解或分散形式的水不溶性密封材料,其选自水不溶性成膜聚合物和蜡及其混合物;
 - b) 至少一种植物保护剂;
 - c) 至少一种挥发性稀释剂,和
 - d) 至少一种非离子表面活性物质,其量基于所述密封材料为 10-100 重量%。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其在 20°C 下的动态粘度为 1-500mPa · s。
3. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其基本不含可聚成分。
4. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其具有的最小成膜温度 (MFT) 不超过 30°C。
5. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述密封材料选自丙烯酸酯聚合物、蜡和蜡状聚合物。
6. 根据权利要求 5 的组合物,其中所述密封材料选自蜡氧化物和乙烯的含羧基共聚物。
7. 根据权利要求 5 的组合物,其中所述密封材料选自丙烯酸酯聚合物。
8. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述密封材料以分散形式存在于所述稀释剂中。
9. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述稀释剂基于稀释剂总量包含至少 70 重量%的水。
10. 根据前述权利要求中任一项的组合物,以 1 : 1-106 : 1 的重量比包含至少一种密封材料和至少一种植物保护剂。
11. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述非离子表面活性物质具有至少一个聚 -C₂-C₃ 氧化烯基团。
12. 根据权利要求 11 的组合物,其中所述非离子表面活性物质包含至少一种聚 -C₂-C₃ 烷氧基化硅烷。
13. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述植物保护剂包含至少一种杀真菌植物保护剂。
14. 根据权利要求 13 的组合物,其中所述杀真菌植物保护剂包含至少一种选自嗜球果伞素类和甾醇生物合成脱甲基抑制剂 (DMI 杀真菌剂) 的活性成分。
15. 根据前述权利要求中任一项的可喷雾组合物,包含:
 - a) 基于所述组合物的总重量为 1-40 重量%的水不溶性密封材料;
 - b) 基于所述组合物的总重量为 0.05-20 重量%的至少一种植物保护剂;
 - c) 基于所述组合物的总重量为至少 50 重量%的至少一种挥发性稀释剂;和
 - d) 基于所述密封材料为 10-100 重量%的至少一种非离子表面活性物质。
16. 根据前述权利要求中任一项的可喷雾组合物,包含:
 - a) 呈分散形式的水不溶性密封材料,其选自丙烯酸酯聚合物;
 - b) 至少一种选自嗜球果伞素类和甾醇生物合成脱甲基抑制剂 (DMI 杀真菌剂) 的植物保护剂;
 - c) 至少一种含水稀释剂,和
 - d) 至少一种具有至少一个聚 -C₂-C₃ 氧化烯基团的非离子表面活性物质,其量基于所述

密封材料为 10-100 重量%。

17. 根据权利要求 1-15 中任一项的可喷雾组合物, 包含:

a) 呈分散形式的水不溶性密封材料, 其选自极性聚乙烯基蜡;

b) 至少一种选自嗜球果伞素类和甾醇生物合成脱甲基抑制剂 (DMI 杀真菌剂) 的植物保护剂;

c) 至少一种含水稀释剂, 和

d) 至少一种具有至少一个聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯基团的非离子表面活性物质, 其量基于所述密封材料为 10-100 重量%。

18. 根据前述权利要求中任一项的组合物作为木本植物中的伤口用密封剂的用途。

19. 根据前述权利要求中任一项的液体组合物在保护木本植物以防止植物病原性真菌侵染中的用途, 其中所述植物保护剂包含至少一种杀真菌植物保护剂。

20. 根据权利要求 19 的用途, 用于保护木本植物以防止与埃斯卡病害相关的病原体侵染。

21. 根据权利要求 19 或 20 的用途, 其中所述木本植物为葡萄藤。

22. 一种保护木本植物以防止植物病原性真菌侵染, 尤其是防止埃斯卡侵染的方法, 包括将如权利要求 1-17 中任一项所定义的液体组合物喷雾于木本植物中的伤口, 其中所述植物保护剂包含至少一种杀真菌植物保护剂。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所述木本植物为葡萄藤。

作为伤口密封剂的组合物

[0001] 本发明涉及呈液体,尤其是可喷雾形式的组合物,其适合作为木本植物的伤口密封剂。本发明还涉及一种使用该类伤口密封剂保护木本植物免受植物病原性真菌侵染,尤其是埃斯卡(esca)侵染的方法。

[0002] 木本植物不仅暴露于气候因素,而且暴露于害虫的侵袭。这些包括细菌、酵母、病毒,但主要是昆虫和有害真菌。这些害虫利用未被任何树皮或外皮保护的木材表面,或者木本植物的木质部分中的伤口,从而渗透进入。木材受损。因此要求充分保护植物表面以及木材中的孔和伤口。

[0003] 已知一系列植物病原体如细菌、酵母、病毒,但主要是有害真菌在木质部分例如遭受结果果树的常规修剪或摘食比赛(browsing game)以及嫁接方法时渗透进入木质部分的伤口,害虫从这些伤口侵染整个植物。该侵染可能导致木材的质量损失,植物病害,或产量降低,事实上导致木质部分的结果能力丧失,或者植物的死亡。该损害通常不可逆转。为了避免经由伤口的这类侵染,通常借助例如蜡状修剪化合物对木质部分中的伤口进行密封以隔绝空气和水。

[0004] 从上个世纪三十年代就已知用焦油或具有杀菌活性的物质密封木材中的伤口,例如葡萄藤中的修剪伤口。已经将许多树脂状物质用于表面处理和密封植物中的伤口。在开始优选焦油或沥青。然而,这些材料随时间变脆且允许病原体的更迟侵袭。

[0005] 近年来,已经将许多胶乳状物质、聚合物或聚合物/树脂混合物描述为树木木质表面的伤口密封剂(例如见DE 3537516、DD 290350、GB2090851)。这些试剂通常高度粘稠,正如焦油或沥青的情况一样,并且其施用仅在覆盖大面积的伤口中才有意义。例如通过喷雾的有效施用是不可能的。

[0006] BE 01001499 又描述了一种通过施用包含杀真菌剂或杀菌剂的油状无水配制剂而在多年生植物中处理或防治伤口病害的方法。该配制剂尤其包含在油状基体中的康唑类(conazole)杀真菌剂如环唑醇(cyproconazole)以及触变助剂(由剪切力液化),后者优选为增稠剂。由此得到的伤口密封的耐久性并不令人满意。

[0007] WO 87/00399 和 WO 87/00400 描述了用于木本植物的伤口密封剂,其包含杀真菌活性物质、树脂和通过使甲基丙烯酸烷基酯在抑制剂存在下反应而得到的产物。然而,这些组合物由于甲基丙烯酸烷基酯单体和挥发性低聚物的高含量而并非没有健康危险。此外,储存可能导致抑制剂降解和自发聚合,这导致组合物变得无用。

[0008] WO 2006/100259 描述了使用包含可通过缩合而交联的硅油、合适的话交联剂和合适的话植物保护剂的含水组合物的用途。由于聚硅氧烷的聚合能力,储存稳定性受限。

[0009] 近年来,在葡萄藤上的木质病害埃斯卡在葡萄栽培中不断导致问题。埃斯卡包括一系列真菌病原体。根据文献与埃斯卡症状相关的病原体是斑褐孔菌(*Fomitiporia punctata*) (同义词斑孔木层孔菌(*Phellinus punctatus*)), *Fomitiporia mediterranea*, 丝孢属(*Phaeoacremonium*): *Phaeoacremonium aleophilum* 和 *Phaemoniella chlamydosporum*。已经从埃斯卡侵染的葡萄藤木质中分离出的特定真菌是 *Fomitiporia mediterranea* (白腐病)。

[0010] 病原体对葡萄藤的侵染经由伤口,尤其经由切口发生,这些切口在几个月内易被侵染。空气传播的孢子或分生孢子达到切口上并长进葡萄藤中。植物木质部分的侵染在最初症状变得明显之前几年发生。木质腐败,并且维管束受损。

[0011] 迄今为止并不已知对于埃斯卡的有效保护措施,例外的是通过从种植场中除去侵染的木材而使侵染潜力最小化。在修剪葡萄藤之后暴露区域的机械保护可以通过将伤口密封剂施用于修剪位置而获得,这防止病原体渗透进入。

[0012] Das Deutsche Weinmagazin,第 12-15 页,1/2007 年 1 月 6 日描述了将伤口密封材料如树脂状修剪化合物用于保护性处理葡萄栽培中的埃斯卡侵染和白腐病。取决于配制剂,施用可以借助修剪-喷雾机进行。然而,所获得的保护并不完全令人满意。

[0013] 早期国际专利申请 PCT/EP 2007/052643 描述了将嗜球果伞素类(strobilurins)用于治疗性和保护性处理埃斯卡侵染。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种用于木本植物中的伤口的伤口密封剂,下文也称为“表面密封剂”,其克服了现有技术的缺点并且特别适合保护性处理木本植物上的真菌病原体,尤其适合处理葡萄藤中的埃斯卡。

[0015] 该目的由液体,尤其是可喷雾组合物实现,该组合物包含:

[0016] a) 呈溶解或分散形式的水不溶性密封材料,其选自水不溶性成膜聚合物、蜡及其混合物;

[0017] b) 至少一种植物保护剂,其优选选自嗜球果伞素类和甾醇生物合成脱甲基抑制剂(DMI 杀真菌剂),特别是至少一种选自嗜球果伞素类的活性成分,尤其是唑菌胺酯(pyraclostrobin),

[0018] c) 至少一种挥发性稀释剂,特别是含水稀释剂,和

[0019] d) 基于密封材料为 10-100 重量%,尤其是 10-80 重量%的至少一种非离子表面活性物质。

[0020] 因此,本发明的第一主题涉及该液体组合物,尤其是可喷雾组合物。本发明的主题同样还有该液体,尤其是可喷雾组合物作为用于木本植物中伤口的伤口密封剂的用途。

[0021] 该类组合物的特征在于如下事实:它们处理起来简单,它们合适的话在稀释到可喷雾稠度之后还可以用于自动化喷雾方法中,并且它们能够大范围施用。它们的特征在于密封材料对木质表面,尤其是木本植物的伤口具有良好粘附。

[0022] 此外,本发明组合物的特征在于密封材料和/或活性成分在伤口区域对木质物质的渗透增加且因此允许对植物病原体对植物的侵染或侵袭提供特别长期和有效的保护(保护性处理)。若该组合物包含杀真菌活性成分,则它们特别适合保护木本植物以防止植物病原性真菌的侵染,尤其是防止埃斯卡侵染。由于该组合物在伤口区域对木质物质的渗透增加,本发明组合物还尤其适合在木本植物上保护性处理病原体引起的病害,尤其是由植物病原性真菌引起的病害(治疗性处理),尤其是在葡萄藤中处理埃斯卡。此外,这些组合物储存稳定并且它们通常不包含任何能够聚合的组分如单体。此外,本发明组合物具有良好的冻-融稳定性。

[0023] 因此,本发明的另一主题是一种保护木本植物以防止植物病原体侵染或侵袭,特别是防止植物病原性真菌的侵染,尤其是防止葡萄藤中的埃斯卡侵染的方法,包括对木本植物中的伤口,尤其是葡萄藤中的伤口施用本发明的液体组合物,合适的话在用水将该液

体组合物稀释到可喷雾稠度之后。

[0024] 因此,本发明的另一主题是一种处理被植物病原体,特别是植物病原性真菌感染或侵袭的木本植物,特别是处理埃斯卡感染的方法,包括对木本植物中的伤口,尤其是葡萄藤中的伤口施用本发明的液体组合物,合适的话在用水将该液体组合物稀释到可喷雾稠度之后。

[0025] 术语“可喷雾”是指该组合物在环境温度(例如 20°C)下为高度流体(具有低粘度)且可以使用喷雾设备施用。该可喷雾组合物在 20°C 下的动态粘度通常不超过 500mPa·s(如 DIN EN ISO 1652 中所述的 Brookfield 测定)且常常为 1-500mPa·s,优选 1.5-400mPa·s,尤其是 2-300mPa·s。优选该可喷雾组合物在 10°C 下的动态粘度不超过 500mPa·s(如 DIN EN ISO 1652 中所述的 Brookfield 测定)且常常为 1-500mPa·s,优选 1.5-400mPa·s,尤其是 2-300mPa·s。优选该可喷雾组合物在 4°C 下的动态粘度不超过 500mPa·s(如 DIN EN ISO 1652 中所述的 Brookfield 测定)且常常为 1-500mPa·s,优选 1.5-400mPa·s,尤其是 2-300mPa·s。

[0026] 术语“可流动”或“液体”是指该组合物在环境温度(例如 20°C)下为流体(具有低或中等粘度)。该液体组合物在 20°C 下的动态粘度通常不超过 2000mPa·s(如 DIN EN ISO 1652 中所述在 20°C 下的 Brookfield 测定)且常常为 2-2000mPa·s。在本发明的第一实施方案中,本发明的可流动组合物为高度流体,即粘度为 1-500mPa·s。在本发明的第二实施方案中,本发明的可流动组合物具有中等粘度,即粘度为 500-2000mPa·s。

[0027] 有利的是在挥发性稀释剂干燥时本发明组合物在最低可能温度下形成粘附膜,即最小成膜温度低。最小成膜温度(MFT)是在其以下组合物在干燥时不能形成粘附膜的温度。MFT 如 DIN ISO 2115 所述测定。因此,如 DIN ISO 2115 所述测定的组合物的 MFT 优选不超过 30°C,特别是不超过 20°C,尤其优选不超过 10°C,尤其不超过 5°C。最小成膜温度以本身已知的方式取决于聚合物密封材料或蜡状密封材料的熔点或玻璃化转变温度且需要的话可以通过加入增塑物质,例如沸点为约 200°C 的缓慢蒸发的非极性有机溶剂,例如高沸点烃馏分,脂族、脂环族或芳族二羧酸的二-C₂-C₁₄ 烷基酯,非离子乳化剂而调节。

[0028] 在优选实施方案中,密封材料不包含任何可以聚合的物质如烯属不饱和单体或可交联硅氧烷低聚物。

[0029] 在优选实施方案中,组合物基本不含能够聚合的物质如烯属不饱和单体。基于其总重量,组合物优选包含不超过 0.1 重量%,特别是不超过 0.01 重量%的能够聚合的物质如单体。

[0030] 在一个实施方案中,组合物不包含交联抑制剂。

[0031] 在一个实施方案中,组合物不包含或包含小于 5 重量%,特别是小于 1 重量%的水不溶性无机固体,例如填料如二氧化硅、硅酸盐、矾土、硅铝酸盐、碳酸钙、重晶石、二氧化钛等。

[0032] 优选成分 a)、b)、c) 和 d) 的量基于所述组合物的总重量为至少 95 重量%,特别是至少 99 重量%或至少 99.9 重量%。

[0033] 伤口的密封由组合物中存在的水不溶性密封材料引起。取决于所选择的溶剂或稀释剂 c),水不溶性密封材料以溶解或分散形式存在。术语“水不溶性”是指密封材料在水中的溶解度可忽略不计,即在 pH 3-12 和 20°C 的去离子水中的溶解度小于 0.1g/l,尤其小于

10ppm。

[0034] 本发明优选其中密封材料以分散形式存在,即密封材料以分散颗粒形式存在于挥发性稀释剂 c) 中的组合物。密封材料的分散颗粒通常具有不超过 $2\mu\text{m}$, 特别是不超过 $1\mu\text{m}$, 尤其不超过 500nm 且例如为 $10\text{--}1000\text{nm}$, 特别是 $20\text{--}500\text{nm}$, 尤其是 $50\text{--}250\text{nm}$ 的粒度。本文详述的粒度是可以通过动态光散射测定的重均粒度。就此而言的方法对熟练技术人员是已知的, 例如由 H. Wiese :D. Distler, **Wässrige** Polymerdispersionen, Wiley-VCH1999, Kapitel 4.2.1, 第 40 页及随后各页及其中所引用的文献, 以及 H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105(1985)399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269(1991)704 或 H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94(1991)6429 已知。

[0035] 按照本发明合适的密封材料是聚合物和蜡及其混合物。

[0036] 若密封材料为聚合物, 则该聚合物优选未交联或弱交联, 以实现良好的成膜。若该聚合物具有玻璃化转变温度, 则该温度优选低于 50°C , 尤其低于 30°C (如 DIN 53765、ASTM D 3418 或 DIN EN ISO 11357-2 所述借助 DSC(差示扫描量热法)测定)。

[0037] 适合作为本发明密封材料的聚合物实例是聚酯, 特别是脂族和芳脂族聚酯, 聚氨酯, 以及优选具有由碳原子组成的主链的聚合物, 特别是丙烯酸酯聚合物如苯乙烯丙烯酸酯和纯粹丙烯酸酯, 下文将更详细解释的聚乙酸乙烯酯, 以及蜡状聚合物和其混合物。

[0038] 合适聚酯的实例是链烷二醇和 / 或聚醚二醇与脂族和 / 或芳族二羧酸任选在三元或多元 (例如四元、五元或六元) 醇或多元羧酸存在下的缩合物, 例如通过 $\text{C}_2\text{--}\text{C}_6$ 链烷二醇和 / 或二 $\text{--}\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$ 亚烷基二醇与对苯二甲酸和 / 或己二酸的缩合而得到的聚合物。

[0039] 在本发明的一个实施方案中, 密封材料 a) 包含至少一种聚氨酯。合适的聚氨酯是二 - 或多异氰酸酯与具有至少 2 个对异氰酸酯呈反应性的基团, 尤其是至少 2 个羟基的二 - 或多官能化合物的反应产物。

[0040] 合适的二异氰酸酯是式 $\text{X}(\text{NCO})_2$ 的那些, 其中 X 为具有 4-12 个碳原子的脂族烃基、具有 6-15 个碳原子的脂环族或芳族烃基或具有 7-15 个碳原子的芳脂族烃基。该类二异氰酸酯的实例是四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基环己烷、1-异氰酸酯基-3,5,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷 (IPDI)、2,2-二(4-异氰酸酯基环己基)丙烷、三甲基己烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基苯、2,4-二异氰酸酯基甲苯、2,6-二异氰酸酯基甲苯、4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷、2,4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷、对苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、二(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (HMDI) 的异构体如反式 / 反式、顺式 / 顺式和顺式 / 反式异构体, 以及由这些化合物组成的混合物。优选的二异氰酸酯是 1-异氰酸酯基-3,5,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷 (IPDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和二(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (HMDI)。这些异氰酸酯的混合物也是合适的, 例如二异氰酸酯基甲苯和二异氰酸酯基二苯基甲烷的各自结构异构体的混合物, 例如 $80\text{mol}\%$ 2,4-二异氰酸酯基甲苯和 $20\text{mol}\%$ 2,6-二异氰酸酯基甲苯的混合物, 芳族异氰酸酯如 2,4-二异氰酸酯基甲苯和 / 或 2,6-二异氰酸酯基甲苯与脂族或脂环族异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯或 IPDI 的混合物。多异氰酸酯的实例是上述二异氰酸酯的缩二脲和脲酸酯, 以及除了游离异氰酸酯基团外还带有其他封闭异氰酸酯基团如异氰脲酸酯、缩二脲、脲、脲基甲酸酯、二氮杂环丁二酮或碳二亚胺基团的这些二异氰酸酯的低聚

产物。

[0041] 具有至少 2 个羟基的化合物是低分子量二-或多元醇和聚合多元醇如聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丙烯酸酯多元醇和聚醚二醇,以及它们的混合物。为良好的成膜和弹性起见,合适的二-或多元醇是较高分子量二醇,其摩尔质量为约 500-5000g/mol,优选约 1000-3000g/mol。

[0042] 优选聚氨酯由至少 40 重量%,尤其优选至少 60 重量%,非常特别优选至少 80 重量%的二异氰酸酯、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇和 / 或聚酯二醇组成。

[0043] 优选聚氨酯基于该聚氨酯以大于 10 重量%,尤其优选大于 30 重量%,尤其大于 40 重量%或大于 50 重量%,非常特别优选大于 60 重量%的量包含聚酯二醇。尤其将聚酯二醇用作结构组分。当聚酯二醇与聚醚二醇混合使用时,优选聚酯二醇和聚醚二醇的混合物中至少 50mol%,尤其优选至少 80mol%,非常特别优选 100mol%是聚酯二醇。

[0044] 为了赋予聚氨酯以水分散性,优选通过聚合在聚氨酯中掺入带有至少一个异氰酸酯基团或至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团并且此外带有至少一个亲水基团或可以转化成亲水基团的基团的化合物。(潜在)亲水基团可以呈非离子基团如聚氧化乙烯基团或优选(潜在)离子性亲水基团如磺酸根或羧酸基团的形式。

[0045] 合适的聚酯多元醇实例是例如由 Ullmanns **Encyklopädie** der Technischen Chemie, 第 4 版, 第 19 卷, 第 62-65 页已知的聚酯多元醇。优选使用通过使二元醇与二元羧酸反应而得到的聚酯多元醇。代替游离羧酸,还可以使用对应的多元羧酸酐或低级醇的对应多元羧酸酯或其混合物来生产聚酯多元醇。多元羧酸可以是脂族、脂环族、芳脂族、芳族或杂环的且可以任选被例如卤原子取代和 / 或可以是不饱和的。可以提到的实例是辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸、马来酸酐、链烯基琥珀酸、富马酸、二聚脂肪酸。优选通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 的二羧酸,其中 y 为 1-20 的数,优选 2-20 的偶数,例如琥珀酸、己二酸、癸二酸和十二烷二甲酸。

[0046] 适合制备聚酯多元醇的二醇例如为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二(羟基甲基)环己烷如 1,4-二(羟基甲基)环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、甲基戊二醇,此外还有二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇。优选通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的醇,其中 x 为 2-20 的数,优选 2-12 的偶数。实例是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和 1,12-十二烷二醇。此外还优选新戊二醇和 1,5-戊二醇。这些二醇还可以作为直接用于合成聚氨酯的二醇使用。

[0047] 合适的其他聚酯二醇基于内酯(呈内酯均聚物或混合聚合物形式,优选加合物形式,具有内酯的端羟基)和合适的双官能起始剂分子。合适的内酯优选是衍生于通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ 化合物的那些,其中 z 为 1-20 的数,并且亚甲基单元的一个 H 原子还可以被 C_1-C_4 烷基替代。实例是 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯和 / 或甲基- ϵ -己内酯及其混合物。合适起始剂组分的实例是上面已经作为聚酯多元醇的结构组分提到的低分子量二元醇。尤其优选 ϵ -己内酯的对应聚合物。可以作为制备内酯聚合物的起始剂使用的其他物质是低级聚酯二醇或聚醚二醇。代替内酯聚合物,还可以使用对应于内酯的羟基羧酸的化学等价缩聚物。

[0048] 此外,还合适的是例如可以通过使光气与过量的作为聚酯多元醇的结构组分提到的低分子量醇反应而得到的聚碳酸酯二醇。

[0049] 适合制备聚氨酯的其他物质是聚醚二醇。它们尤其呈可以通过氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇例如在 BF_3 存在下的均聚或通过这化合物(合适的话作为混合物或依次)与具有反应性氢原子的起始组分的加成反应得到的聚醚二醇形式,上述起始组分例如为醇或胺,例如水、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-(4-羟基苯基)丙烷或苯胺。尤其优选聚四氢呋喃,其摩尔质量为 240-5000g/mol,尤其是 500-4500g/mol。此外还可以将聚酯二醇和聚醚二醇的混合物用作单体。

[0050] 适合制备聚氨酯的其他物质是多羟基聚烯烃和基于单烯属不饱和单体的类似多羟基聚合物,优选具有 2 个端羟基的那些,例如 α - ω -二羟基聚丁二烯、 α - ω -二羟基聚甲基丙烯酸酯或 α - ω -二羟基聚丙烯酸酯。该类化合物例如公开于 EP-A 622378 中。其他合适的多元醇是聚缩醛、聚硅氧烷和醇酸树脂。

[0051] 聚氨酯的硬度和弹性模量可以通过除了上述高分子量二醇外还将摩尔质量为约 60-500g/mol,优选 62-200g/mol 的低分子量二醇用作二醇而提高。

[0052] 使用的低分子量二醇尤其是对制备聚酯多元醇提到的短链链烷二醇的结构组分,优选具有 2-12 个碳原子且具有偶数个碳原子的未支化二醇,以及 1,5-戊二醇和新戊二醇。此外,合适的二醇是酚或双酚 A 或 F。

[0053] 合适单体的其他实例是带有氨基的多官能化合物如胍、水合胍、乙二胺、丙二胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、异佛尔酮二胺、1,4-环己基二胺、N-(2-氨基乙基)乙醇胺或哌嗪。

[0054] 优选聚氨酯的熔点大于 30°C,尤其大于 40°C,尤其优选大于 50°C 或大于 60°C 或大于 70°C;熔点通常不超过 150°C,尤其不超过 100°C。因此,熔点尤其为 30-150°C,尤其优选 40-150°C,非常特别优选 30-100°C,特别是 50-80°C。聚氨酯优选具有大于 20J/g 的熔化焓。熔点和熔化焓借助 DSC 测定。熔点通常在测量前已经在循环空气干燥箱中于 40°C 下干燥 72 小时的厚度为 200 μm 的聚氨酯膜上测定。为了准备测量,将约 13mg 聚氨酯放入盘中。密封该盘,将样品加热到 120°C,以 20K/min 冷却并在 20°C 下热调节 20 小时。如 DIN 53765 所述通过 DSC 方法测量如此处理的样品,以 20K/min 加热样品。熔点如 DIN 53765 所述以峰值温度评价,而熔化焓如 DIN 53765 的图 4 测定。

[0055] 在优选实施方案中,密封材料为水不溶性丙烯酸酯聚合物,尤其是弱交联的丙烯酸酯聚合物(丙烯酸酯橡胶)。

[0056] 丙烯酸酯聚合物被熟练技术人员理解为指丙烯酸酯的均聚物和共聚物,合适的话与作为共聚单体的乙烯基芳族单体一起(苯乙烯丙烯酸酯)或与作为共聚单体的甲基丙烯酸酯一起(纯粹丙烯酸酯)。该类丙烯酸酯聚合物对熟练技术人员是众所周知的,例如由 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 5 版,CD-ROM, Wiley-VCH 1997, Polyacrylates(Erich Penzel) 已知且例如可以作为溶液或水分散体以 BASFAktiengesellschaft 的商标名 **Acronal**[®] 市购,例如以商标名 **Acronal**[®] 290D、**Acronal**[®] A 603、**Acronal**[®] S 725 和 **Acronal**[®] S 260 销售的产品。

[0057] 作为主单体,丙烯酸酯单体通常包括(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷基酯或(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷基酯与包含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、具有至多 20 个碳原子的乙

烯基芳烃、单烯属不饱和腈类、卤乙烯、具有 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚、具有 2-8 个碳原子和一个或两个双键且具有单-二烯属或共轭二烯属不饱和度的脂族烃或这些单体的混合物的混合物。主单体通常占组成丙烯酸酯聚合物的单体的至少 80 重量%，尤其是至少 90 重量%。

[0058] 术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”和“(甲基)丙烯酸酯”不仅包括丙烯酸(烷基)酯,而且包括甲基丙烯酸(烷基)酯。可以提到的(甲基)丙烯酸烷基酯例如为具有 C_1-C_{10} 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-丁基酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-丙基庚基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸 2-丁基酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯和甲基丙烯酸 2-丙基庚基酯。适合的其他物质尤其还有(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物,例如至少两种丙烯酸烷基酯的混合物或至少一种丙烯酸烷基酯与至少一种甲基丙烯酸烷基酯的混合物。

[0059] 合适的乙烯基芳族化合物为乙烯基甲苯、 α -和对甲基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯和优选苯乙烯。

[0060] 单烯属不饱和腈类的实例是丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0061] 具有 1-20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯实例是月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、支链烷烃羧酸乙烯酯以及尤其是乙酸乙烯酯。

[0062] 卤乙烯是被氯、氟或溴取代的烯属不饱和化合物,优选氯乙烯和偏二氯乙烯。

[0063] 可以提到的乙烯基醚的实例是乙烯基甲基醚或乙烯基异丁基醚。优选的物质是包含 1-4 个碳原子的醇的乙烯基醚。

[0064] 可以提到的 2-8 个碳原子和一个或两个烯属双键的脂族烃是乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

[0065] 优选的主单体是(甲基)丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯(纯粹丙烯酸酯)和(甲基)丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯与乙烯基芳烃,尤其是苯乙烯的混合物(苯乙烯丙烯酸酯)。

[0066] 在苯乙烯丙烯酸酯的情况下,(甲基)丙烯酸烷基酯与乙烯基芳烃(尤其是苯乙烯)的重量比例例如可以为 10 : 90-90 : 10, 优选 20 : 80-80 : 20。

[0067] 除了主单体外,丙烯酸酯聚合物(下文也称为聚丙烯酸酯)中可以掺入其他单体。这些例如包括具有至少一个酸基如羧酸基团、磺酸基团或磷酸基团的单烯属不饱和单体(亲水性酸性单体),以及这些单体的盐,尤其是碱金属、碱土金属和铵盐。优选的物质是具有至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体。可以提到的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸和乌头酸。亲水性酸性单体在聚丙烯酸酯中的含量通常不超过 10 重量%。需要的话,亲水性酸性单体的量基于掺入聚丙烯酸酯中的单体总量通常为 0.1-10 重量%,特别是 0.2-5 重量%。

[0068] 其他单体的实例还有具有通常为至少 80g/l(在 25°C 下)的升高水溶性的中性单烯属不饱和单体(中性亲水性单体),例如包含羟基的单体,尤其是(甲基)丙烯酸 C_2-C_4 羟基烷基酯,(甲基)丙烯酸与聚 $-C_2-C_3$ 亚烷基二醇的酯,单烯属不饱和酰胺如(甲基)丙烯酰胺和具有脲基或咪唑啉酮基团的单烯属不饱和单体如 N-乙烯基脲或 N-(甲基丙烯酰氧基)乙基咪唑啉-2-酮。中性亲水性单体在聚丙烯酸酯中的含量通常不超过 10 重量%。需要的话,中性亲水性单体的量基于掺入聚丙烯酸酯中的单体总量通常为 0.1-10 重量%,

特别是 0.2-5 重量%。

[0069] 其他单体尤其是具有至少两个,优选 2-6 个,尤其优选 2-4 个,非常特别优选 2-3 个,特别是 2 个能够自由基聚合的非共轭双键的化合物。该类化合物也称为交联剂单体。需要的话,交联剂单体的量基于掺入聚丙烯酸酯中的单体总量通常为 0.1-10 重量%,特别是 0.2-5 重量%。

[0070] 交联剂单体中的烯属不饱和官能团实例是(甲基)丙烯酰基、乙烯基醚基团、乙烯基酯基团、烯丙基醚基团和烯丙基酯基团。交联剂单体的实例是 1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二醇二乙烯基醚、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、丙烯酸甲代烯丙基酯、甲基丙烯酸甲代烯丙基酯、(甲基)丙烯酸丁-3-烯-2-基酯、(甲基)丙烯酸丁-2-烯-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基丁-2-烯-1-基酯、(甲基)丙烯酸与香叶醇、香茅醇、肉桂醇、甘油单-或二烯丙基醚、三羟甲基丙烷单-或二烯丙基醚、乙二醇单烯丙基醚、二甘醇单烯丙基醚、丙二醇单烯丙基醚、二丙二醇单烯丙基醚、1,3-丙二醇单烯丙基醚、1,4-丁二醇单烯丙基醚的酯,此外还有衣康酸二烯丙基酯。优选丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0071] 优选的密封材料是由乙烯基芳烃,(甲基)丙烯酸烷基酯,任选其他亲水性单体如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸和合适的话交联剂单体组成的聚丙烯酸酯。例如,该类优选的聚丙烯酸酯胶乳以共聚形式包含 20-50 重量%苯乙烯,30-80 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯,0-20 重量%其他亲水性单体如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸以及 0-10 重量%,特别是 0.1-10 重量%交联剂单体,其中以重量百分数表示的量基于构成聚丙烯酸酯的单体总重量。

[0072] 此外,优选的密封材料是由(甲基)丙烯酸烷基酯,任选其他亲水性单体如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸以及合适的话交联剂单体组成的聚丙烯酸酯。例如,该类优选的聚丙烯酸酯胶乳以共聚形式包含 20-50 重量%甲基丙烯酸烷基酯,30-80 重量%丙烯酸烷基酯,0-20 重量%其他亲水性单体如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸以及 0-10 重量%,尤其是 0.1-10 重量%交联剂单体,其中以重量百分数表示的量基于构成聚丙烯酸酯的单体总重量。

[0073] 聚丙烯酸酯通常通过乳液聚合制备,此时聚丙烯酸酯以聚合物水分散体(胶乳)存在。聚合物水分散体通过自由基乳液聚合方法的制备本身是已知的(参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV 卷, Makromolekulare Stoffe, 同上, 第 133 页及随后各页)。

[0074] 在特别优选的实施方案中,密封材料为呈丙烯酸酯橡胶,即弱交联聚丙烯酸酯形式的聚丙烯酸酯。该类丙烯酸酯橡胶的制备对熟练技术人员是已知的且例如在 EP0099532 中作为接枝基质描述。例如,该类优选的聚丙烯酸酯橡胶以共聚形式包含 80-100 重量%丙烯酸烷基酯,0-20 重量%甲基丙烯酸烷基酯,0-20 重量%亲水性单体如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸和 0-10 重量%,尤其是 0.1-10 重量%交联剂单体,其中重量百分数基于构成聚丙烯酸酯的单体总重量。在具体实施方案中,密封材料为聚丙烯

酸烷基酯,例如聚丙烯酸丁酯,尤其是交联的聚丙烯酸烷基酯,例如交联的聚丙烯酸丁酯,即由至少一种丙烯酸烷基酯如丙烯酸正丁酯和交联剂单体组成的聚丙烯酸酯。

[0075] 与丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯相关的术语“烷基”表示具有 1-20 个,更具体为 1-10 个碳原子的线性或支化烷基。

[0076] 其他合适的密封材料是由具有共轭二烯属不饱和度的烃(具有 2 个共轭双键的烃),尤其是丁二烯,或该类烃与乙烯基芳烃,尤其是苯乙烯的混合物作为主单体(总之也称为聚丁二烯胶乳)和合适的话上述亲水性共聚单体组成的均聚物或共聚物。对于主单体与亲水性共聚单体的重量比,上面所述内容在这里也类似地适用。

[0077] 按照本发明的另一特别优选实施方案,密封材料为蜡或蜡状聚合物。具体而言,它呈具有极性官能基团如羧基、羟基、醛基、酮基、聚醚基团等的蜡或蜡状聚合物形式,这些基团支持蜡状组分的分散。该蜡或蜡状聚合物尤其具有能够中和的羧基。有利的是该蜡或蜡状聚合物的酸值为至少 1mg KOH/g,特别是 5-250mg KOH/g,如 DIN EN ISO 2114 所述测定。

[0078] 合适的蜡尤其是熔点优选至少 40°C,特别是至少 60°C,尤其是至少 75°C 的那些,例如熔点为 40-150°C,尤其是 60-140°C,非常特别优选 75-135°C 的那些,熔点由 DSC 方法如 DIN 53765 所述测定,也见 DIN51007。

[0079] 蜡可以是天然蜡或合成蜡。

[0080] 可以提到的天然蜡实例是蜂蜡、加洛巴蜡、小烛树蜡、树皮蜡、小冠巴西棕蜡、甘蔗蜡、褐煤酸和酯蜡以及软木蜡。

[0081] 可以提到的合成蜡实例是费-托蜡、石蜡和蜡状聚合物如聚烯烃蜡,尤其是聚乙烯蜡,或乙烯共聚物蜡,它们例如可以通过乙烯的自由基聚合或乙烯与例如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的自由基共聚或通过借助齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂的聚合而得到,部分氧化的蜡,尤其是部分氧化的聚烯烃蜡。此外,可以提到聚异丁烯蜡。可以提到的其他物质是石蜡混合物;这应理解为指具有 12 个或更多个碳原子且熔点为至少 40°C,优选 40-150°C 的烃的混合物,尤其优选熔点为 60-140°C 的那些,非常特别优选熔点为 75-135°C 的那些。

[0082] 就此而言,术语“聚乙烯蜡”不仅包括乙烯的均聚物蜡,而且包括具有总共至多 20 重量%烯属共聚单体如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或 1-十二碳烯的聚乙烯的共聚物。

[0083] 合适的密封材料尤其是极性聚烯烃蜡,特别是极性聚乙烯蜡。极性聚烯烃蜡带有羧基且通常具有至少 1mg KOH/g,优选至少 5mg KOH/g,特别是 1-250mg KOH/g 或 5-150mg KOH/g 的酸值,如 DIN EN ISO 2114 所述测定。

[0084] 极性聚烯烃蜡首先包括非极性聚烯烃蜡的氧化产物(已知为氧化物蜡,或聚烯烃氧化物),例如聚乙烯蜡的氧化产物(聚乙烯氧化物)或聚丙烯蜡的氧化产物,费-托蜡的氧化物以及烯烃(尤其是 C₂-C₆ 烯烃如乙烯或丙烯)与如下单体的带羧基共聚物:带有含氧基团的单体如单烯属不饱和 C₃-C₆ 单羧酸(例如丙烯酸或甲基丙烯酸)和合适的话脂族 C₂-C₁₀ 羧酸的乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯),单烯属不饱和 C₃-C₆ 单羧酸与 C₁-C₁₈ 链烷醇或 C₅-C₁₂ 环烷醇的酯,尤其是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙基酯、丙烯酸异丙基酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸 2-丁基酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸正己基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 3-丙基庚基酯、丙烯酸环戊基酯、丙

烯酸环己基酯以及对应的甲基丙烯酸酯。极性聚烯烃蜡此外包括上述烯烃共聚物的氧化产物。

[0085] 在特别优选的实施方案中,密封材料包含至少一种选自蜡氧化物和乙烯的含羧基共聚物的极性蜡。具体而言,密封材料基于分散体中所存在的蜡成分总重量包含至少 50 重量%,特别是至少 80 重量%,尤其是至少 90 重量%的至少一种极性蜡,尤其是优选选自蜡氧化物,具体为聚乙烯蜡氧化物,以及乙烯的含羧基共聚物的极性聚烯烃蜡。

[0086] 极性聚烯烃蜡尤其选自具有处于上述范围内的酸值的部分氧化聚乙烯蜡和带有极性羧基的烯烃共聚物,尤其是乙烯的带羧基共聚物,以及它们的氧化物,其中烯烃共聚物基本由如下单体组成:

[0087] i) 50-99 重量%,特别是 60-95 重量%,尤其是 70-90 重量%的至少一种 C_2-C_6 烯烃,特别是丙烯、乙烯或其混合物,尤其是乙烯;

[0088] ii) 1-50 重量%,特别是 5-40 重量%,尤其是 10-30 重量%的至少一种单烯属不饱和和 C_3-C_6 单羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸和 / 或 C_4-C_6 二羧酸如马来酸、富马酸、衣康酸或这些酸的混合物,尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸和 / 或马来酸;

[0089] 或

[0090] i) 50-98 重量%,特别是 60-93 重量%,尤其是 70-89 重量%的至少一种 C_2-C_6 烯烃,特别是丙烯、乙烯或其混合物,尤其是乙烯;

[0091] ii) 1-50 重量%,特别是 5-40 重量%,尤其是 10-29 重量%的至少一种单烯属不饱和和 C_3-C_6 单羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸和 / 或 C_4-C_6 二羧酸如马来酸、富马酸、衣康酸或这些酸的混合物,尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸和 / 或马来酸;或

[0092] iii) 1-30 重量%,例如 2-20 重量%,特别是 2-15 重量%的一种或多种单烯属不饱和单体,其选自单烯属不饱和 C_3-C_6 单羧酸与 C_1-C_{18} 链烷醇或 C_5-C_{12} 环烷醇的酯,单烯属不饱和和 C_4-C_8 二羧酸与 C_1-C_{18} 链烷醇或 C_5-C_{12} 环烷醇的二酯,特别是丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_1-C_{18} 链烷醇或 C_5-C_{12} 环烷醇的酯,以及脂族 C_2-C_{18} 羧酸的乙烯基酯如乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯。

[0093] 本文所详述的单体比例在每种情况下涉及构成该极性聚烯烃蜡的单体总重量。“基本”在本文中指聚合物至少 95 重量%,特别是至少 99 重量%,尤其是仅由上述单体 a)、b) 和合适的话 c) 组成。然而,熟练技术人员知道该类聚合物除了单体组分外还可以额外包含聚合催化剂(引发剂)的组分。

[0094] 极性聚烯烃蜡通常具有 1000-150000 道尔顿,常常为 2000-120000 道尔顿的重均分子量。在不分解而熔融的蜡或具有低至中等分子量的蜡状聚合物情况下,这些物质的特征在于在 140°C 下的熔体粘度为 100-10000 mm²/sec (DFG 标准方法 C-IV7 (68) 或者非熔融蜡状聚合物的特征在于最小熔体流动指数 MFI 为至少 1 (在 160°C 和 325g 负荷下,根据 DIN 53753)。

[0095] 上述蜡组分由现有技术充分已知,例如由 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 5 版,CD-ROM,Wiley VCH,Weinheim 1997,Wachse[蜡]一章,尤其是第 3 节“Montanwachse”[褐煤蜡]和第 6 节“Polyolefinwachse”[聚烯烃蜡],DE-A 3420168,DE-A 3512564(蜡状共聚物),Kunststoffhandbuch,第 4 卷,第 161 页及随后各页,Karl-Hanser-Verlag,1969 及其中引用的文献,DE-A 2126725,DE 2035706,EP-A

28384, DE-A 1495938, DE-A 1520008, DE-A 1570652, DE-A 3112163, DE-A 3720952, DE-A 3720953, DE-A 3238652 和 W097/41158 已知。该产品也可以市购,例如以 BASF 的商品名 **Luwax**[®] OA 类型或 **Luwax**[®] EAS 类型, Clariant 的 Licowax PED, Honeywell 的 AC3... 和 AC6... 类型以及 Honeywell 的 AC5... 类型市购。

[0096] 用作密封材料的极性聚烯烃蜡通常以水分散体形式使用,其中蜡颗粒具有上述平均粒度。蜡优选以至少部分中和的形式存在于这些分散体中,即至少部分,优选至少 60mol% 的极性聚烯烃蜡中的羧基被碱中和。碱还可以基于酸基过量存在于蜡水分散体中的极性聚烯烃蜡中,例如基于中和蜡分散体中所有酸基所需的碱量过量至多 100mol%, 优选至多 50mol%。该类蜡分散体通常具有中性至碱性 pH, 优选 pH 值为 6-12, 尤其是 7-11.5。因此,该类蜡分散体通常包含一种或多种具有碱的活性的物质,例如碱金属的氢氧化物和 / 或碳酸盐和 / 或碳酸氢盐,或优选胺如氨和有机胺如烷基胺、N- 烷基乙醇胺、链烷醇胺和多胺。可以提到的烷基胺的实例是三乙胺、二乙胺、乙胺、三甲胺、二甲胺、甲胺。优选的胺是单链烷醇胺、N,N- 二烷基链烷醇胺、N- 烷基链烷醇胺、二链烷醇胺、N- 烷基链烷醇胺和三链烷醇胺,在每种情况下在羟基烷基结构部分中具有 2-18 个碳原子和合适的话在每种情况下在烷基结构部分中具有 1-6 个碳原子,优选在链烷醇结构部分中具有 2-6 个碳原子和合适的话在烷基结构部分中具有 1 或 2 个碳原子。非常特别优选乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、正丁基二乙醇胺、N,N- 二甲基乙醇胺和 2- 氨基 -2- 甲基丙 -1- 醇。非常特别优选氨和 N, N- 二甲基乙醇胺。可以提到的多胺实例是乙二胺、四甲基乙二胺 (TMEDA)、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺。

[0097] 密封材料在本发明组合物中的量基于所述组合物的总重量通常不超过 40 重量%, 常常为 1-40 重量%, 特别是 2-35 重量% 或 5-30 重量%, 在每种情况下基于所述组合物的总重量。密封材料在可喷雾组合物中的更低浓度原则上也是可行的,例如 0.1-40 重量%, 特别是 0.5-30 重量% 或 1-20 重量%, 在每种情况下基于所述组合物的总重量。

[0098] 除了密封材料外,本发明组合物通常包含至少一种用于植物保护的活性成分 (= 植物保护剂), 优选至少一种选自嗜球果伞素类和康唑类杀真菌剂的活性成分,特别是至少一种选自嗜球果伞素类的活性成分,尤其是唑菌胺酯。

[0099] 本发明组合物以使得活性成分与密封材料的重量比为 1 : 10⁶-1 : 1, 常常为 1 : 10⁵-1 : 1 或 1 : 10⁴-1 : 1, 优选 100 : 1-1 : 1, 特别是 1 : 80-1 : 2, 尤其是 1 : 50-1 : 5 的量包含至少一种植物保护剂 b)。优选选择活性成分在本发明组合物中的量以使活性成分与密封材料的重量比为 1 : 100-1 : 1, 特别是 1 : 80-1 : 2, 尤其是 1 : 50-1 : 5。活性成分在该组合物中的浓度基于所述组合物的总重量通常不超过 20 重量%, 并且通常为 0.00001-20 重量%, 常常为 0.0001-20 重量% 或 0.001-20 重量%, 或 0.01-20 重量%, 优选 0.05-20 重量%, 特别是 0.1-15 重量% 或 0.2-10 重量%, 在每种情况下基于所述组合物的总重量。活性成分在可喷雾组合物中的更低浓度原则上也是可行的,例如 0.01-20 重量%, 尤其是 0.02-10 重量% 或 0.05-5 重量%。

[0100] 植物保护剂的实例尤其是已知适合处理患病木本植物或保护木本植物以防止因植物病原体如昆虫、细菌、病毒、酵母或真菌侵袭引起的病害的那些活性成分。因此,术语“植物保护剂”包括生物抑制或生物杀伤活性物质 (例如抑菌和 / 或抑真菌活性物质) 和干扰昆虫发育的物质 (例如保幼激素), 以及尤其是杀菌剂、杀虫剂和杀真菌剂。

[0101] 在一个实施方案中,本发明组合物包含至少一种选自杀菌剂、杀虫剂、杀真菌剂和对酵母或病毒具有活性的物质的植物保护剂。熟练技术人员熟知该类活性成分。还可以存在上述活性成分的组合。

[0102] 在优选实施方案中,本发明组合物包含至少一种选自杀虫剂、杀真菌剂以及杀虫剂和杀真菌剂的组合的活性成分。

[0103] 在具体实施方案中,本发明组合物包含至少一种选自杀真菌剂或至少一种杀虫剂与至少一种杀真菌剂的组合的活性成分作为植物保护剂 b)。优选选择至少一种杀真菌活性成分的量以使本发明组合物中活性成分与密封材料的重量比为 1 : 100-1 : 1,特别是 1 : 80-1 : 2,尤其是 1 : 50-1 : 5。

[0104] 适合作为植物保护剂的杀真菌剂的实例为:甾醇生物合成脱甲基抑制剂(DMI),例如选自唑类,尤其是康唑类(即具有三唑环或咪唑环的唑类),哌嗪类,吡啶类和咪唑类如稻瘟酯(Perfurazoate)、啉氮灵(Triforine)、啉斑肟(Pyriphenox)、异噁菌醇(Fenarimol)、烯菌灵(Imazalil)、丙氯灵(Prochloraz)和氟菌唑(Triflumizol);羧酰胺类和羧酰苯胺类;含氮杂环化合物;嗜球果伞素类和 ool 杀真菌剂;氨基甲酸盐和二硫代氨基甲酸盐;甲基苯并咪唑类;DMI、胍类、抗生素类;有机金属化合物;含硫杂环化合物;有机磷化合物,亚磷酸及其盐;有机氯化物、硝基苯基衍生物;无机活性成分如波尔多液(Bordeaux 混合物)、醋酸铜、氢氧化铜、王铜(copper oxychloride)、碱式硫酸铜、硫;螺噁茂胺(spiroxamine)、环氟菌胺(cyflufenamid)、清菌脲(cymoxanil)或苯菌酮(metrafenone)的杀真菌剂。

[0105] 本发明组合物优选包含至少一种可以用于处理或保护以防木质病害如埃斯卡或用于保护以防其他有害真菌或昆虫侵染和/或用于处理被埃斯卡、其他有害真菌和/或昆虫侵染的木本植物的植物保护剂。

[0106] 优选的杀真菌剂是对木质病害具有活性的那些。尤其优选的杀真菌剂是对与埃斯卡相关的一类木质病害具有活性的那些。尤其优选的杀真菌剂是选自嗜球果伞素类的那些。还尤其优选选自康唑类杀真菌剂的杀真菌剂,尤其是具有三唑结构的那些。该类杀真菌剂对处理与埃斯卡有关的木质病害有效。

[0107] 在具体实施方案中,本发明组合物包含至少两种杀真菌剂,优选两种杀真菌剂,其中至少一种选自嗜球果伞素类且至少另一种选自嗜球果伞素类以外的杀真菌剂,例如选自 DMI 杀真菌剂,优选康唑类杀真菌剂,尤其是具有三唑结构的那些。

[0108] 在具体实施方案中,本发明组合物包含至少一种在 b/c₁ 复合体的水平下参与线粒体呼吸链的杀真菌活性成分。在该位点抑制线粒体呼吸链的活性成分在本领域是已知的,尤其作为杀真菌剂已知(例如参见 Dechema 单行本,第 129 卷,27-38, VCH Verlagsgemeinschaft Weinheim 1993; Natural Product Reports 1993, 565-574; Biochem. Soc. Trans. 22, 63S(1993))。在 b/c₁ 复合体水平下参与线粒体呼吸链且优选可以作为组分存在于本发明组合物中的尤其重要的活性成分类别是嗜球果伞素类。

[0109] 嗜球果伞素类作为杀真菌剂已知有一段时间,但也描述为杀虫剂(EP-A 178826; EP-A 253213; WO 93/15046; WO 95/18789; WO 95/21153; WO 95/21154; WO 95/24396; WO 96/01256; WO 97/15552; WO 97/27189)。该呼吸链抑制剂的另一实例是噁唑酮菌(famoxadone)(5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-(苯基氨基)-2,4-噁唑烷二酮)。

[0110] 在本发明的优选实施方案中,本发明组合物包含至少一种嗜球果伞素类,合适的话与至少一种适合在木本植物中,尤其是在葡萄藤中保护或处理埃斯卡病害的其他活性成分组合。

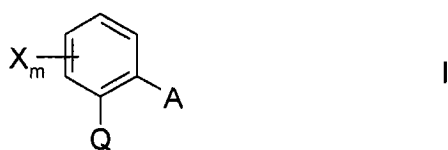
[0111] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明组合物包含至少一种嗜球果伞素类,与至少一种可以用于在木本植物中,尤其是在葡萄藤中保护或处理细菌和/或病毒侵染的其他活性成分组合。

[0112] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明组合物包含至少一种嗜球果伞素类,与至少一种可以用于在木本植物中,尤其是在葡萄藤中保护和/或处理昆虫侵染的其他活性成分组合。

[0113] 嗜球果伞素类尤其为:

[0114] 1) 由通式 I 描述的活性成分:

[0115]



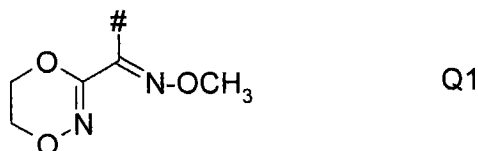
[0116] 其中

[0117] X 为卤素、C₁-C₄ 烷基或三氟甲基;

[0118] m 为 0 或 1;

[0119] Q 为 C(=CH-CH₃)-COOCH₃、C(=CH-OCH₃)-COOCH₃、C(=N-OCH₃)-CONHCH₃、C(=N-OCH₃)-COOCH₃、N(-OCH₃)-COOCH₃ 或基团 Q1:

[0120]



[0121] 其中 # 表示与苯基环的键合;

[0122] A 为 -O-B、-CH₂O-B、-OCH₂-B、-CH₂S-B、-CH=CH-B、-C≡C-B、-CH₂O-N=C(R¹)-B、-CH₂S-N=C(R¹)-B、-CH₂O-N=C(R¹)-CH=CH-B 或 -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³, 其中

[0123] B 为苯基, 萘基, 包含 1、2 或 3 个 N 原子和/或 1 个 O 或 S 原子或 1 或 2 个 O 和/或 S 原子的具有 5 或 6 个成员的杂芳基或具有 5 或 6 个成员的杂环基, 其中该环体系可以未被取代或被 1、2 或 3 个基团 R^a 取代:

[0124] R^a 独立地为氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 烷基羰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷基亚磺酰基、C₃-C₆ 环烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₁-C₆ 烷氧羰基、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷基氨基、二-C₁-C₆ 烷基氨基、C₁-C₆ 烷基氨基羰基、二-C₁-C₆ 烷基氨基羰基、C₁-C₆ 烷基氨基硫羰基、二-C₁-C₆ 烷基氨基硫羰基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 链烯氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄氧基、5 或 6 员杂环基、5 或 6 员杂芳基、5 或 6 员杂芳氧基、C(=NOR^A)-R^B 或 OC(R^A)₂-C(R^B)=NOR^B, 其中环状基团可以未被取代或被 1、2 或 3 个基团 R^b 取代:

[0125] R^b 独立地为氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代

烷基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、 C_3-C_6 环烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 烷基氨基、二- C_1-C_6 烷基氨基、 C_1-C_6 烷基氨基羰基、二- C_1-C_6 烷基氨基羰基、 C_1-C_6 烷基氨基硫羰基、二- C_1-C_6 烷基氨基硫羰基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 链烯氧基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 环烯基、苯基、苯氧基、苯硫基、苄基、苄氧基、5 或 6 员杂环基、5 或 6 员杂芳基、5 或 6 员杂芳氧基或 $C(=NOR^A)-R^B$; R^A 、 R^B 独立地为氢或 C_1-C_6 烷基;

[0126] R^1 为氢、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_3-C_6 环烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 烷硫基;

[0127] R^2 为苯基、苯基羰基、苯基磺酰基、5 或 6 员杂芳基、5 或 6 员杂芳基羰基或 5 或 6 员杂芳基磺酰基, 其中上述环状基团可以未被取代或被 1、2 或 3 个基团 R^a 取代;

[0128] C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_6 环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_1-C_{10} 烷基羰基、 C_2-C_{10} 链烯基羰基、 C_3-C_{10} 炔基羰基、 C_1-C_{10} 烷基磺酰基或 $C(=NOR^a)-R^b$, 其中这些基团中的烃基可以未被取代或被 1、2 或 3 个基团 R^c 取代;

[0129] R^c 相互独立地选自氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 烷基氨基、二- C_1-C_6 烷基氨基、 C_1-C_6 烷基氨基羰基、二- C_1-C_6 烷基氨基羰基、 C_1-C_6 烷基氨基硫羰基、二- C_1-C_6 烷基氨基硫羰基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 链烯氧基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 环烷氧基、5 或 6 员杂环基、5 或 6 员杂环氧基、苄基、苄氧基、苯基、苯氧基、苯硫基、5 或 6 员杂芳基、5 或 6 员杂芳氧基和杂芳硫基, 其中上述环状基团可以部分或完全被卤代或者可以被 1、2 或 3 个基团 R^a 取代, 和

[0130] R^3 为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 炔基, 其中后提到的三个基团可以未被取代或具有 1、2 或 3 个基团 R^c ;

[0131] 和

[0132] 2) 下列活性成分:(2-氯-5-[1-(3-甲基苄氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯、(2-氯-5-[1-(6-甲基吡啶-2-基甲氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯、2-(邻-((2,5-二甲基苯氧基亚甲基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、N-甲基-2-(2-(6-(3-氯-2-甲基苯氧基)-5-氟嘧啶-4-基氧基)苯基)-2-甲氧亚氨基乙酰胺和 3-甲氧基-2-(2-(N-(4-甲氧基苯基)环丙烷亚胺酰硫基甲基)苯基)丙烯酸甲酯。

[0133] 这些活性成分已知为杀真菌剂有一段时间。其制备也由现有技术已知。

[0134] 在一个实施方案中, 本发明组合物包含一种或多种式 I 的嗜球果伞素类作为活性成分 b)。

[0135] 在另一实施方案中, 本发明组合物包含至少一种选自如下的嗜球果伞素类:(2-氯-5-[1-(3-甲基苄氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯、(2-氯-5-[1-(6-甲基吡啶-2-基甲氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯和 2-(邻-((2,5-二甲基苯氧基亚甲基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯。

[0136] 在本发明的优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 Q 为 $N(-OCH_3)-COOCH_3$ 的式 I 化合物; 这些活性成分描述于 WO 93/15046 和 WO 96/01256 中。

[0137] 在本发明的另一优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 Q 为 $C(=CH-OCH_3)-COOCH_3$ 的式 I 化合物; 这些活性成分描述于 EP-A 178826 和 EP-A 278595 中。

[0138] 在本发明的另一优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 Q 为 $C(=N-OCH_3)-COOCH_3$

的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 EP-A 253213 和 EP-A 254426 中。

[0139] 在本发明的另一优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 Q 为 $C(=N-OCH_3)-CONHCH_3$ 的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 EP-A 398692、EP-A 477631 和 EP-A 628540 中。

[0140] 在本发明的另一优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 Q 为 $C(=CH-CH_3)-COOCH_3$ 的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 EP-A 280185 和 EP-A 350691 中。

[0141] 在本发明的另一优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 A 为 $CH_2O-N=C(R^1)-B$ [其中 R^1 和 B 具有对式 I 所给含义] 的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 EP-A 460575 和 EP-A 463488 中。

[0142] 在本发明的优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 A 为 $O-B$ [其中 R^1 和 B 具有对式 I 所给含义] 的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 EP-A 382375 和 EP-A 398692 中。

[0143] 在本发明的优选实施方案中, 嗜球果伞素类是其中 A 为 $-CH_2O-N=C(R^1)-C(R^2)=N-OR^3$ [其中 R^1 、 R^2 和 R^3 具有对式 I 所给含义] 的式 I 化合物 ; 这些活性成分描述于 WO 95/18789、WO 95/21153、WO95/21154、WO 97/05103 和 WO 97/06133 中。

[0144] 尤其优选如下式 I 的嗜球果伞素类, 其中 :

[0145] Q 为 $N(-OCH_3)-COOCH_3$,

[0146] A 为 CH_2-O- , 和

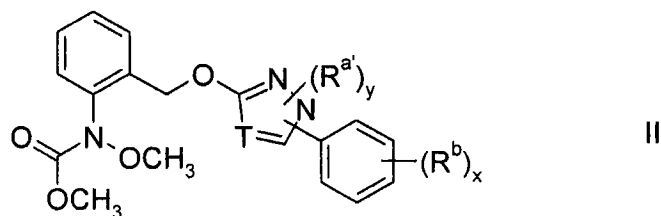
[0147] B 选自 3-吡唑基或 1,2,4-三唑-3-基, 其中 B 与一个或两个选自如下的取代基键合 :

[0148] • 卤素、甲基、三氟甲基, 和

[0149] • 苯基或吡啶基, 尤其是 2-吡啶基, 其中苯基和吡啶基可以被 1-3 个基团 R^b 取代。

[0150] 这些活性成分尤其由式 II 描述 :

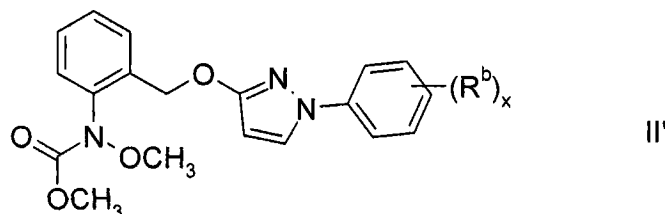
[0151]



[0152] 其中 T 为碳或氮原子, R^a 独立地选自卤素、甲基和三氟甲基, y 为 0、1 或 2, R^b 如对式 I 所定义, x 为 0、1、2、3 或 4。

[0153] 尤其优选的式 II 的活性成分是式 II' 的那些 :

[0154]

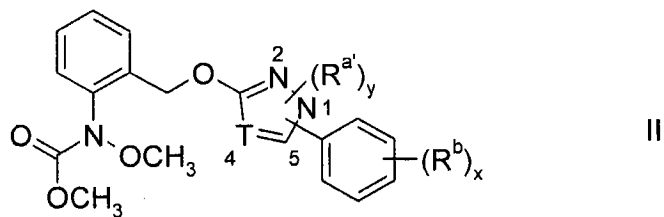


[0155] 其中 R^b 如对式 I 所定义。

[0156] 根据本发明, 嗜球果伞素类尤其优选选自下表 1-7 所列物质。

[0157] 表 1

[0158]

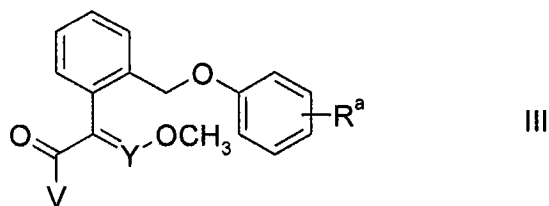


[0159]

| 序号 | T | (R ^{a'}) _y | 基团苯基 -(R ^b) _x 的位置 | (R ^b) _x | 参考文献 |
|-------|----|---------------------------------|--|--------------------------------|-------------|
| II-1 | N | - | 1 | 2,4-Cl ₂ | WO 96/01256 |
| II-2 | N | - | 1 | 4-Cl | WO 96/01256 |
| II-3 | CH | - | 1 | 2-Cl | WO 96/01256 |
| II-4 | CH | - | 1 | 3-Cl | WO 96/01256 |
| II-5 | CH | - | 1 | 4-Cl | WO 96/01256 |
| II-6 | CH | - | 1 | 4-CH ₃ | WO 96/01256 |
| II-7 | CH | - | 1 | H | WO 96/01256 |
| II-8 | CH | - | 1 | 3-CH ₃ | WO 96/01256 |
| II-9 | CH | 5-CH ₃ | 1 | 3-CF ₃ | WO 96/01256 |
| II-10 | CH | 1-CH ₃ | 5 | 3-CF ₃ | WO 99/33812 |
| II-11 | CH | 1-CH ₃ | 5 | 4-Cl | WO 99/33812 |
| II-12 | CH | 1-CH ₃ | 5 | - | WO 99/33812 |

[0160] 表 2

[0161]

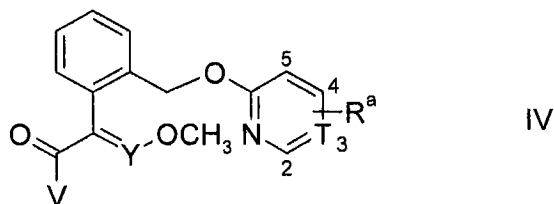


[0162]

| 序号 | V | Y | 基团 | 参考文献 |
|--------|-------------------|----|--|-------------|
| III-1 | OCH ₃ | N | 2-CH ₃ | EP-A253213 |
| III-2 | OCH ₃ | N | 2,5-(CH ₃) ₂ | EP-A253213 |
| III-3 | NHCH ₃ | N | 2,5-(CH ₃) ₂ | EP-A477631 |
| III-4 | NHCH ₃ | N | 2-Cl | EP-A398692 |
| III-5 | NHCH ₃ | N | 2-CH ₃ | EP-A3986912 |
| III-6 | NHCH ₃ | N | 2-CH ₃ ,4-OCF ₃ | EP-A628510 |
| III-7 | NHCH ₃ | N | 2-Cl,4-OCF ₃ | EP-A628540 |
| III-8 | NHCH ₃ | N | 2-CH ₃ ,4-OCH(CH ₃)-C(CH ₃) = NOCH ₃ | EP-A1118609 |
| III-9 | NHCH ₃ | N | 2-Cl,4-OCH(CH ₃)-C(CH ₃) = NOCH ₃ | EP-A1118609 |
| III-10 | NHCH ₃ | N | 2-CH ₃ ,4-OCH(CH ₃)-C(CH ₂ CH ₃) = NOCH ₃ | EP-A1118609 |
| III-11 | OCH ₃ | CH | 2,5-(CH ₃) ₂ | EP-A226917 |

[0163] 表 3

[0164]



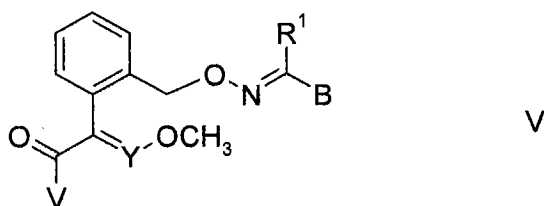
IV

[0165]

| 序号 | V | Y | T | R ^a | 参考文献 |
|------|-------------------|----|----|--|-------------|
| IV-1 | OCH ₃ | CH | N | 2-OCH ₃ , 4-CF ₃ | WO 96/16047 |
| IV-2 | OCH ₃ | CH | N | 2-OCH(CH ₃) ₂ , 4-CF ₃ | WO 96/16047 |
| IV-3 | OCH ₃ | CH | CH | 2-CF ₃ | EP-A278595 |
| IV-4 | OCH ₃ | CH | CH | 4-CF ₃ | EP-A278595 |
| IV-5 | NHCH ₃ | N | CH | 2-Cl | EP-A398692 |
| IV-6 | NHCH ₃ | N | CH | 2-CF ₃ | EP-A398692 |
| IV-7 | NHCH ₃ | N | CH | 2-CF ₃ , 4-Cl | EP-A398692 |
| IV-8 | NHCH ₃ | N | CH | 2-Cl, 4-CF ₃ | EP-A398692 |

[0166] 表 4

[0167]



V

[0168]

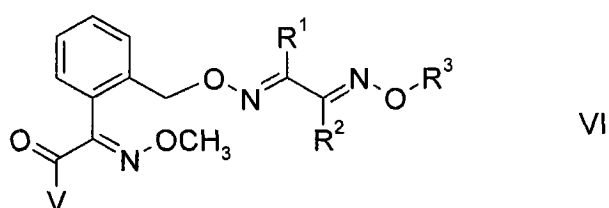
| 序号 | V | Y | R ¹ | B | 参考文献 |
|-----|-------------------|----|-----------------|---|-------------|
| 序号 | V | Y | R ¹ | B | 参考文献 |
| V-1 | OCH ₃ | CH | CH ₃ | (3-CF ₃)C ₆ H ₄ | EP-A370629 |
| V-2 | OCH ₃ | CH | CH ₃ | (3,5-Cl ₂)C ₆ H ₃ | EP-A370629 |
| V-3 | NHCH ₃ | N | CH ₃ | (3-CF ₃)C ₆ H ₄ | WO 92/13830 |
| V-4 | NHCH ₃ | N | CH ₃ | (3-OCF ₃)C ₆ H ₄ | WO 92/13830 |

| | | | | | |
|-----|------------------|----|-----------------|---|------------|
| V-5 | OCH ₃ | N | CH ₃ | (2-OCF ₃)C ₆ H ₄ | EP-A460575 |
| V-6 | OCH ₃ | N | CH ₃ | (3-CF ₃)C ₆ H ₄ | EP-A460575 |
| V-7 | OCH ₃ | N | CH ₃ | (3,4-Cl ₂)C ₆ H ₃ | EP-A460575 |
| V-8 | OCH ₃ | N | CH ₃ | (3,5-Cl ₂)C ₆ H ₃ | EP-A463488 |
| V-9 | OCH ₃ | CH | CH ₃ | CH = CH-(4-Cl)C ₆ H ₄ | EP-A936213 |

[0169]

[0170] 表 5

[0171]



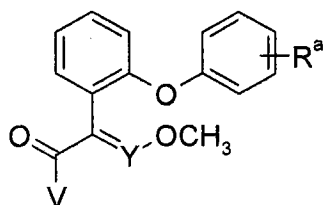
[0172]

| 序号 | V | R ¹ | R ² | R ³ | 参考文献 |
|-------|-------------------|-----------------|---|---------------------------------|-------------|
| VI-1 | OCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-2 | OCH ₃ | CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-3 | OCH ₃ | CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-4 | NHCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-5 | NHCH ₃ | CH ₃ | 4-F-C ₆ H ₄ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-6 | NHCH ₃ | CH ₃ | 4-Cl-C ₆ H ₄ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-7 | NHCH ₃ | CH ₃ | 2,4-C ₆ H ₃ | CH ₃ | WO 95/18789 |
| VI-8 | NHCH ₃ | Cl | 4-F-C ₆ H ₄ | CH ₃ | WO 98/38857 |
| VI-9 | NHCH ₃ | C | 4-Cl-C ₆ H ₄ | CH ₂ CH ₃ | WO 98/38857 |
| VI-10 | NHCH ₃ | CH ₃ | CH ₂ C(=CH ₂)CH ₃ | CH ₃ | WO 97/05103 |
| VI-11 | NHCH ₃ | CH ₃ | CH=C(CH ₃) ₂ | CH ₃ | WO 97/05103 |

| 序号 | V | R ¹ | R ² | R ³ | 参考文献 |
|-------|-------------------|-----------------|---|---------------------------------|-------------|
| VI-12 | NHCH ₃ | CH ₃ | CH = C(CH ₃) ₂ | CH ₂ CH ₃ | WO 97/05103 |
| VI-13 | NHCH ₃ | CH ₃ | CH = C(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | WO97/05103 |
| VI-14 | NHCH ₃ | CH ₃ | O-CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | WO 97/06133 |
| VI-15 | NHCH ₃ | CH ₃ | O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | WO 97/06133 |
| VI-16 | NHCH ₃ | CH ₃ | C(CH ₃) = NOCH ₃ | CH ₃ | WO 97/15552 |

[0173] 表 6

[0174]



VII

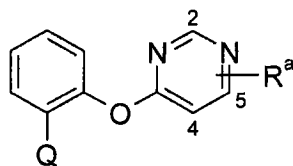
[0175]

| 序号 | V | Y | R ^a | 参考文献 |
|-------|-------------------|---|-------------------|-------------|
| 序号 | V | Y | R ^a | 参考文献 |
| VII-1 | NHCH ₃ | N | H | EP-A 398692 |
| VII-2 | NHCH ₃ | N | 3-CH ₃ | EP-A 398692 |
| VII-3 | NHCH ₃ | N | 2-NO ₂ | EP-A 398692 |
| VII-4 | NHCH ₃ | N | 4-NO ₂ | EP-A 398692 |
| VII-5 | NHCH ₃ | N | 4-Cl | EP-A 398692 |
| VII-6 | NHCH ₃ | N | 4-Br | EP-A 398692 |

[0176]

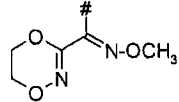
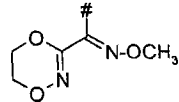
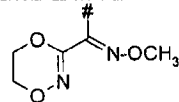
[0177] 表 7

[0178]



VIII

[0179]

| 序号 | Q | R ^a | 参考文献 |
|---------|--|---|--------------|
| VIII-1 | C(=CH-OCH ₃)COOCH ₃ | 5-O-(2-CN-C ₆ H ₄) | EP-A 382 375 |
| VIII-2 | C(=CH-OCH ₃)COOCH ₃ | 5-O-(2-Cl-C ₆ H ₄) | EP-A 382 375 |
| VIII-3 | C(=CH-OCH ₃)COOCH ₃ | 5-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄) | EP-A 382 375 |
| VIII-4 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 5-O-(2-Cl-C ₆ H ₄) | GB-A 2253624 |
| VIII-5 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 5-O-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃) | GB-A 2253624 |
| VIII-6 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 5-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄) | GB-A 2253624 |
| VIII-7 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 5-O-(2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃) | GB-A 2253624 |
| VIII-8 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 4-F, 5-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄) | WO 98/21189 |
| VIII-9 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 4-F, 5-O-(2-Cl-C ₆ H ₄) | WO 98/21189 |
| VIII-10 | C(=N-OCH ₃)CONHCH ₃ | 4-F, 5-O-(2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃) | WO 98/21189 |
| VIII-11 |  Q1 | 4-F, 5-O-(2-Cl-C ₆ H ₄) | WO 97/27189 |
| VIII-12 |  Q1 | 4-F, 5-O-(2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃) | WO 97/27189 |
| VIII-13 |  Q1 | 4-F, 5-O-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃) | WO 97/27189 |

[0180] 尤其优选如下嗜球果伞素类：化合物 II-5(唑菌胺酯)，III-1(亚胺菌(kresoxim-methyl))，III-3(醚菌胺(dimoxystrobin))，III-11(ZJ 0712)，IV-3(啉氧菌酯(picoxystrobin))，V-6(肟菌酯(trifloxystrobin))，V-9(烯肟菌酯(enestroburin))，VI-16(肟醚菌胺(orysastrobin))，VII-1(叉氨苯酰胺(metominostrobin))，VIII-1(腈啉菌酯(azoxystrobin))和 VIII-11(氟啉菌酯(fluxastrobin))。非常特别优选唑菌胺酯(化合物 II-5)，亚胺菌(化合物 III-1)或腈啉菌酯(化合物 VIII-1)，最优选唑菌胺酯。

[0181] 代替或与选自嗜球果伞素类的活性成分一起，本发明组合物可以包含一种或多种嗜球果伞素类以外的植物保护剂。可以提到的那些是尤其选自如下的杀真菌活性成分：羧酰胺类，唑类，尤其是康唑类，含氮杂环化合物，氨基甲酸盐类，二硫代氨基甲酸盐类和其他杀真菌剂[选自多果定(dodine)、双胍辛醋酸盐(iminoctadine)、双胍盐(guazatine)、春雷素(kasugamycin)、多氧霉素(polyoxin)、链霉素(streptomycin)、井冈霉素(validamycin A)、三苯锡基盐、稻瘟灵(isoprothiolan)、二噻农(dithianon)、克瘟散(edifenphos)、藻菌磷(fosetyl)、乙磷铝(fosetyl-aluminum)、异稻瘟净(iprobenfos)、定菌磷(pyrazophos)、甲基立枯磷(tolclofos-methyl)、磷酸及其盐、甲基托布津(thiophanate-methyl)、百菌清(chlorothalonil)、抑菌灵(dichlofluanid)、对甲抑菌灵(tolyfluanid)、磺菌胺(flusulfamid)、四氯苯酞(phthalide)、六氯

苯 (hexachlorobenzene)、戊菌隆 (pencycuron)、五氯硝基苯 (quintozene)、乐杀螨 (binapacryl)、敌螨普 (dinocap)、敌螨通 (dinobuton)、波尔多液 (Bordeaux 混合物)、醋酸铜、氢氧化铜、王铜、碱式硫酸铜、硫、螺噁茂胺 (spiroxamin)、环氟菌胺、清菌脲和苯菌酮]。

[0182] 合适的杀真菌剂实例是下面的列表中所述杀真菌活性成分：

[0183] 羧酰胺类

[0184] - 羧酰苯胺类：苯霜灵 (benalaxyl)、精苯霜灵 (benalaxyl-M)、麦锈灵 (benodanil)、bixafen、啶酰菌胺 (boscalid)、萎锈灵 (carboxin)、丙氧灭锈胺 (mepronil)、呋菌胺 (fenfuram)、环酰菌胺 (fenhexamid)、氟酰胺 (flutolanil)、呋吡唑灵 (furametpyr)、甲霜灵 (metalaxyl)、甲呋酰胺 (ofurace)、噁霜灵 (oxadixyl)、氧化萎锈灵 (oxycarboxin)、吡噻菌胺 (penhiopyrad)、溴氟唑菌 (thifluzamid)、噻酰菌胺 (tiadinil)、2-氨基-4-甲基噻唑-5-甲酰苯胺、2-氯-N-(1,1,3-三甲基-2,3-二氢化茛-4-基)烟酰胺、N-(4'-溴联苯-2-基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲酰胺、N-(4'-三氟甲基联苯-2-基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲酰胺、N-(4'-氯-3'-氟联苯-2-基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲酰胺、N-(3',4'-二氯-4-氟联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-基甲酰胺、N-(3',4'-二氯-5-氟联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-(1,3-二甲基丁基)苯基)-1,3,3-三甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(4'-氯-3',5'-二氟联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(4'-氯-3',5'-二氟联苯-2-基)-3-三氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(3',4'-二氯-5-氟联苯-2-基)-3-三氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(3',5-二氟-4'-甲基联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(3',5-二氟-4'-甲基联苯-2-基)-3-三氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-双环丙-2-基苯基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(顺式-2-双环丙-2-基苯基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(反式-2-双环丙-2-基苯基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-氰基苯基)-3,4-二氯异噻唑-5-甲酰胺；

[0185] - 羧酸吗啉化物：烯酰吗啉 (dimethomorph)、氟吗啉 (flumorph)；

[0186] - 苯甲酰胺类：氟联苯菌 (flumetover)、fluopicolid(氟吡菌胺 (picobenzamid))、fluopyram、苯酰菌胺 (zoxamid)、N-(3-乙基-3,5,5-三甲基环己基)-3-甲酰氨基-2-羟基苯甲酰胺；

[0187] - 其他羧酰胺类：氯环丙酰胺 (carpropamid)、双氯氰菌胺 (diclocymet)、双炔酰菌胺 (mandipropamid)、土霉素 (oxytetracyclin)、硅噻菌胺 (silthiofam)、N-(6-甲氧基吡啶-3-基)环丙烷甲酰胺、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-甲磺酰氨基-3-甲基丁酰胺、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-乙磺酰氨基-3-甲基丁酰胺；

[0188] 唑类

[0189] - 三唑类：戊环唑 (azaconazole)、双苯三唑醇 (bitertanol)、糠菌唑 (bromuconazole)、环唑醇、噁醚唑 (difenoconazole)、烯唑醇 (diniconazole)、烯唑醇 M(diniconazole-M)、抑霉唑 (enilconazole)、氧唑菌 (epoxiconazole)、腈苯唑 (fenbuconazole)、氟硅唑 (flusilazole)、喹唑菌酮 (fluquinconazole)、粉唑

醇 (flutriafol)、己唑醇 (hexaconazole)、酰胺唑 (imibenconazole)、环戊唑醇 (ipconazole)、环戊唑菌 (metconazole)、腈菌唑 (myclobutanil)、oxpoconazole、多效唑 (paclobutrazol)、戊菌唑 (penconazole)、丙环唑 (propiconazole)、丙硫菌唑 (prothioconazole)、硅氟唑 (simeconazole)、戊唑醇 (tebuconazole)、氟醚唑 (tetraconazole)、唑菌醇 (triadimenol)、三唑酮 (triadimefon)、戊叉唑菌 (triticonazole)、烯效唑 (uniconazole)、1-(4-氯苯基)-2-([1,2,4]三唑-1-基)环庚醇;

[0190] - 咪唑类: 氰霜唑 (cyazofamid)、烯菌灵、烯菌灵硫酸盐 (imazalil-sulfate)、稻瘟酯 (pefurazoate)、丙氯灵、氟菌唑 (triflumizole);

[0191] - 苯并咪唑类: 苯菌灵 (benomyl)、多菌灵 (carbendazim)、麦穗宁 (fuberidazole)、涕必灵 (thiabendazole);

[0192] - 其他: 噻唑菌胺 (ethaboxam)、氯唑灵 (etridiazole)、土菌消 (hymexazole);

[0193] 在这里所详述的唑类中, 列在三唑类和咪唑类下的化合物也称为康唑类或康唑类杀真菌剂。

[0194] 含氮杂环化合物

[0195] - 吡啶类: 氟啶胺 (fluazinam)、啉斑肟、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基异噁唑烷-3-基]吡啶、2,3,5,6-四氯-4-甲磺酰基吡啶、3,4,5-三氯吡啶-2,6-二甲腈、N-(1-(5-溴-3-氯吡啶-2-基)乙基)-2,4-二氯烟酰胺、N-((5-溴-3-氯吡啶-2-基)甲基)-2,4-二氯烟酰胺;

[0196] - 嘧啶类: 磺嘧菌灵 (bupirimate)、环丙嘧啶 (cyprodinil)、二氟林 (diflumetorim)、嘧菌脞 (ferimzone)、异嘧菌醇、嘧菌胺 (mepanipyrim)、氯草定 (nitrapyrin)、氟苯嘧啶醇 (nuarimol)、二甲嘧菌胺 (pyrimethanil);

[0197] - 哌嗪类: 嗪氨灵;

[0198] - 吡咯类: 氟噁菌 (fludioxonil)、拌种咯 (fenpiclonil);

[0199] - 吗啉类: 4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉 (aldimorph)、吗菌灵 (dodemorph)、丁苯吗啉 (fenpropimorph)、克啉菌 (tridemorph);

[0200] - 二羧酰亚胺类: 异丙定 (iprodone)、杀菌利 (procymidone)、烯菌酮 (vinclozolin);

[0201] - 其他含氮杂环化合物: 噻二唑素 (acibenzolar-S-methyl)、敌菌灵 (anilazin)、克菌丹 (captan)、敌菌丹 (captafol)、棉隆 (dazomet)、哒菌清 (diclomezine)、氰菌胺 (fenoxanil)、灭菌丹 (folpet)、苯锈啶 (fenpropidin)、噁唑酮菌、咪唑菌酮 (fenamidone)、异噻菌酮 (octhilinone)、噻菌灵 (probenazole)、丙氧喹啉 (proquinazid)、咯喹酮 (pyroquilon)、喹氧灵 (quinoxifen)、三环唑 (tricyclazole)、下文所定义的式 IX 的唑并嘧啶, 例如 5-氯-7-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、6-(3,4-二氯苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-(4-叔丁基苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-2,7-二胺、6-乙基-5-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,

2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、5- 乙基 -6-(3,5,5- 三甲基己基) -[1,2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、6- 辛基 -5- 丙基 -[1,2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、5- 甲氧基甲基 -6- 辛基 -[1,2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、6- 辛基 -5- 三氟甲基 -[1,2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、5- 三氟甲基 -6-(3,5,5- 三甲基己基) -[1,2,4] 三唑并 [1,5-a] 嘧啶 -7- 基胺、2- 丁氧基 -6- 碘 -3- 丙基苯并吡喃 -4- 酮、N- 二甲基 -3-(3- 溴 -6- 氟 -2- 甲基吡啶 -1- 磺酰基) -[1,2,4] 三唑 -1- 磺酰胺；

[0202] 氨基甲酸盐类和二硫代氨基甲酸盐类

[0203] - 二硫代氨基甲酸盐：福美铁 (ferbam)、代森锰锌 (mancozeb)、代森锰 (maneb)、代森联 (metiram)、威百亩 (metam)、甲基代森锌 (propineb)、福美双 (thiram)、代森锌 (zineb)、福美锌 (ziram)；

[0204] - 氨基甲酸盐类：乙霉威 (diethofencarb)、苯噻菌胺、异丙菌胺 (iprovalicarb)、百维灵 (propamocarb)、3-(4- 氯苯基) -3-(2- 异丙氧羰基氨基 -3- 甲基丁酰氨基) 丙酸甲酯、N-(1-(1-(4- 氰基苯基) 乙磺酰基) 丁 -2- 基) 氨基甲酸 4- 氟苯基酯；

[0205] 其他杀真菌剂

[0206] - 胍类：多果定、双胍辛醋酸盐、双胍盐；

[0207] - 抗生素类：春雷素、多氧霉素、链霉素、井冈霉素；

[0208] - 有机金属化合物：三苯锡基盐；

[0209] - 含硫杂环基化合物：稻瘟灵、二噻农；

[0210] - 有机磷化合物：克瘟散、藻菌磷、乙磷铝、异稻瘟净、定菌磷、甲基立枯磷、亚磷酸及其盐；

[0211] - 有机氯化物：甲基托布津、百菌清、抑菌灵、对甲抑菌灵、磺菌胺、四氯苯酞、六氯苯、戊菌隆、五氯硝基苯；

[0212] - 硝基苯基衍生物：乐杀螨、敌螨普、敌螨通；

[0213] - 无机活性成分：波尔多液 (Bordeaux 混合物)、醋酸铜、氢氧化铜、王铜、碱式硫酸铜、硫；

[0214] - 其他：螺噁茂胺、环氟菌胺、清菌脲、苯菌酮、联苯、拌棉醇 (bronopol)、二苯胺、米多霉素 (mildiomycin)、啉啉铜 (oxine-copper)、调环酸钙 (prohexadione-calcium)、对甲抑菌灵、N-(环丙基甲氧亚氨基 -(6- 二氟甲氧基 -2,3- 二氟苯基) 甲基) -2- 苯基乙酰胺、N'-(4-(4- 氯 -3- 三氟甲基苯氧基) -2,5- 二甲基苯基) -N- 乙基 -N- 甲基甲脒、N'-(4-(4- 氟 -3- 三氟甲基苯氧基) -2,5- 二甲基苯基) -N- 乙基 -N- 甲基甲脒、N'-(2- 甲基 -5- 三氟甲基 -4-(3- 三甲基硅烷基丙氧基) 苯基) -N- 乙基 -N- 甲基甲脒、N'-(5- 二氟甲基 -2- 甲基 -4-(3- 三甲基硅烷基丙氧基) 苯基) -N- 乙基 -N- 甲基甲脒。

[0215] 嗜球果伞素类的混合配对尤其为选自如下的杀真菌剂：含氮杂环化合物、氨基甲酸盐类、二硫代氨基甲酸盐类和吗啉类，特别是选自乙霉威、苯噻菌胺、异丙菌胺、百维灵、3-(4- 氯苯基) -3-(2- 异丙氧羰基氨基 -3- 甲基丁酰氨基) 丙酸甲酯、N-(1-(1-(4- 氰基苯基) 乙磺酰基) 丁 -2- 基) 氨基甲酸 4- 氟苯基酯、福美铁、代森锰锌、代森锰、代森联、威百亩、甲基代森锌、福美双、代森锌、福美锌、4- 十二烷基 -2,6- 二甲基吗啉、吗菌灵、丁苯吗啉、克啉菌和灭菌丹，尤其是代森联、丁苯吗啉和灭菌丹。

[0216] 在本发明组合物的优选实施方案中，活性成分 b) 为嗜球果伞素类，尤其是作为优

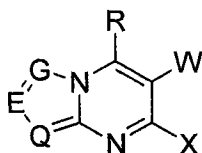
选所述的嗜球果伞素类,具体为唑菌胺酯,或一种或多种嗜球果伞素类与一种或多种如上所定义的其他杀真菌剂的混合物。非常特别优选其中嗜球果伞素类为作为优选所述的嗜球果伞素类,具体为唑菌胺酯的混合物。

[0217] 在本发明的特别优选实施方案中,所述组合物中存在的活性成分包括选自如下的嗜球果伞素类:唑菌胺酯、亚胺菌、醚菌胺、啉氧菌酯、肟菌酯、烯肟菌酯、肟醚菌胺、又氨苯酰胺、腈嘧菌酯和氟嘧菌酯,它们任选与一种或两种如上所定义的其他杀真菌剂一起存在于该组合物中,其中唑菌胺酯为优选的嗜球果伞素类。嗜球果伞素类与其他杀真菌剂的组合实例包括但不限于唑菌胺酯和代森联,腈嘧菌酯和代森联,亚胺菌和代森联,唑菌胺酯和灭菌丹,腈嘧菌酯和灭菌丹,亚胺菌和灭菌丹。

[0218] 在本发明的另一优选实施方案中,所述组合物中存在的植物保护剂包括至少一种选自康唑类杀真菌剂的杀真菌活性成分,尤其是选自三唑类的康唑类杀真菌剂,具体为氧唑菌(epoxyconazole)。在该实施方案中,该组合物可以包含康唑类杀真菌剂作为唯一的活性成分或与其他活性成分如杀虫或杀真菌活性成分组合。具体而言,活性成分组合为至少一种康唑类杀真菌剂(具体为氧唑菌)与至少一种嗜球果伞素类(具体为唑菌胺酯)和合适的话其他活性成分氧唑菌(例如苯锈啉)的组合;两种不同康唑类杀真菌剂(具体为氧唑菌)与至少一种氧唑菌以外的其他康唑类杀真菌剂,尤其是选自丙氯灵、环唑醇、啉唑菌酮、己唑醇、环戊唑菌、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇和戊叉唑菌的康唑类杀真菌剂,具体为环戊唑菌、啉唑菌酮和丙硫菌唑的组合。

[0219] 在本发明的另一优选实施方案中,该组合物中存在的植物保护剂包括至少一种选自式 IX 的唑并嘧啶及其可农用盐的杀真菌活性成分:

[0220]



IX

[0221] 其中各取代基具有下列含义:

[0222] G、E、Q a)G 为 N;E 为 C-W² 且 Q 为 N 或 C-W³;

[0223] b)G 为 C-W¹;E 为 C-W² 且 Q 为 N;或

[0224] c)G 为 C-W¹;E 为 N 且 Q 为 C-W³;

[0225] W¹、W²、W³ 各自相互独立地为氢、卤素、氰基、硝基、C₁-C₄ 烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、C₁-C₄ 卤代烷基、羟基-C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基-C₁-C₄ 烷基、C₂-C₆ 卤代链烯基、C₂-C₆ 卤代炔基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 卤代环烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 卤代烷氧基、C₁-C₄ 烷硫基、C₁-C₄ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₄ 烷基磺酰基、甲酰基、硫代氨基甲酰基、C₁-C₄ 烷基羰基、C₁-C₄ 烷氧羰基、C₁-C₄ 烷基氨基羰基、氨基羰基、二-(C₁-C₄ 烷基)氨基羰基、C₁-C₄ 烷氧亚氨基羰基、肟基烷基、CR¹⁰R¹¹OR¹²、C(R¹³) = NR¹⁴;

[0226] R¹⁰、R¹¹、R¹² 相互独立地为氢、C₁-C₈ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₁-C₈ 烷氧基-C₁-C₈ 烷基、C₂-C₈ 链烯基、C₂-C₈ 炔基、苄基;

[0227] R¹¹ 和 R¹² 可以一起为氧基-C₁-C₅ 亚烷氧基,其中碳链可以被 1-3 个选自甲基、乙基、羟基、甲氧基、乙氧基、羟基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基的基团取代;

[0228] R¹³ 为氢或 C₁-C₈ 烷基;

[0229] R^{14} 为 C_1-C_8 烷基、 C_3-C_6 环烷基、苯基、苯基氨基,其中苯基可以被 1-5 个基团 R^b 取代;

[0230] R 为 NR^1R^2 ,或 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_2-C_{10} 卤代炔基、 C_3-C_{12} 环烯基、 C_3-C_{12} 卤代环烯基、苯基、卤代苯基、萘基、卤代萘基或 5、6、7、8、9 或 10 员饱和、部分不饱和或芳族杂环,该杂环通过碳键合、可以部分或完全被卤代并且包含 1、2、3 或 4 个选自氧、氮和硫的杂原子,其中 R 可以包含 1、2、3 或 4 个相互独立地选自如下的相同或不同的基团 R^a :

[0231] R^a 为氰基、硝基、羟基、羧基、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 环烯基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_6 链烯氧基、 C_3-C_6 炔氧基、 C_3-C_6 环烷氧基、 C_3-C_6 环烯氧基、 $C(O)R^{II}$ 、 $C(O)OR^{II}$ 、 $C(S)OR^{II}$ 、 $C(O)SR^{II}$ 、 $C(S)SR^{II}$ 、 $OC(O)OR^{II}$ 、 C_1-C_6 烷硫基、氨基、 C_1-C_6 烷基氨基、二 $-C_1-C_6$ 烷基氨基、氨基羰基、 $C(O)NHR^{II}$ 、 $C(O)NR^{II}_2$ 、 C_1-C_6 亚烷基、氧基 $-C_1-C_4$ 亚烷基、氧基 $-C_1-C_3$ 亚烷氧基,其中二价基团可以键合于相同原子或相邻原子,或为苯基、萘基、包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5、6、7、8、9 或 10 员饱和、部分不饱和或芳族杂环;

[0232] R^{II} 为 C_1-C_8 烷基、 C_3-C_8 链烯基、 C_3-C_8 炔基、苯基、萘基、包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5、6、7、8、9 或 10 员饱和、部分不饱和或芳族杂环,或为 C_3-C_6 环烷基或 C_3-C_6 环烯基,其中基团 R^{II} 可以部分或完全被卤代;

[0233] 上述基团 R^a 和 R^{II} 中的脂族、脂环族或芳族基团又可以带有 1、2 或 3 个基团 R^b :

[0234] R^b 为氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、羧基、烷基、链烯基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基、甲酰基、烷基羰基、烷基磺酰基、烷基次磺酰基(alkylsulfoxy)、烷氧羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰氧基、氨基羰基、氨基硫羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、烷基氨基硫羰基、二烷基氨基硫羰基,其中这些基团中的烷基包含 1-6 个碳原子且这些基团中的上述链烯基或炔基包含 2-8 个碳原子;环烷基、环烷氧基、杂环基、杂环氧基,其中环状体系包含 3-10 个环成员;芳基、芳氧基、芳硫基、芳基 $-C_1-C_6$ 烷氧基、芳基 $-C_1-C_6$ 烷基、杂芳基、杂芳氧基、杂芳硫基,其中芳基优选包含 6-10 个环成员,杂芳基包含 5 或 6 个环成员,其中环状体系可以部分或完全被卤代和 / 或可以被烷基或卤代烷基取代;

[0235] R^1 、 R^2 相互独立地为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_2-C_{12} 炔基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烯基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_2-C_8 链烯氧基、 C_2-C_8 炔氧基、 C_3-C_8 环烷氧基、 NH_2 、 C_1-C_8 烷基氨基、二 $-C_1-C_8$ 烷基氨基、苯基、萘基或包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5 或 6 员饱和、部分不饱和或芳族杂环,或

[0236] $Z-Y-(CR^7R_8)_p-(CR^5R_6)_q-CR^3R_4-\#$, 其中 # 为与氮原子的连接位点以及

[0237] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 相互独立地为氢、卤素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 卤代烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_2-C_8 卤代链烯基、 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 卤代炔基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 卤代环烷基、 C_3-C_6 环烯基、 C_3-C_6 卤代环烯基、苯基、萘基或包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5 或 6 员饱和、部分不饱和或芳族杂环,该环状基团可以部分或完全被卤代和 / 或被一个或多个基团 R^{II} 取代,

[0238] R^5 还可以与 R^3 或 R^7 以及与这些基团键合的原子一起形成 5、6、7、8、9 或 10 员饱和或部分不饱和环,该环除了碳原子外还可以包含 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的杂原子作为环成员和 / 或可以带有一个或多个取代基 R^a ;

[0239] R^3 与 R^4 、 R^5 与 R^6 、 R^7 与 R^8 在每种情况下还可以一起为氧,从而形成羰基,或者为了形成螺状基团而一起形成可以被 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的杂原子间隔的 C_2-C_5 亚烷基或亚链烯基、亚炔基链; R^1 和 R^3 与它们所键合的氮原子一起可以形成除了碳原子外还可以包含 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的其他杂原子作为环成员的 5、6、7、8、9 或 10 员饱和或部分不饱和杂环;

[0240] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 相互独立地可以部分或完全被卤代;

[0241] R^1-R^8 在每种情况下可独立地带有 1、2、3 或 4 个相同或不同的基团 R^a ;

[0242] Y 为氧或硫;

[0243] Z 为氢、羧基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 卤代烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_2-C_8 卤代链烯基、 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 卤代炔基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 环烯基、 $C(O)R^{II}$ 、 $C(O)OR^{II}$ 、 $C(S)OR^{II}$ 、 $C(O)SR^{II}$ 、 $C(S)SR^{II}$ 、 $C(NR^A)SR^{II}$ 、 $C(S)R^{II}$ 、 $C(NR^{II})NR^A R^B$ 、 $C(NR^{II})R^A$ 、 $C(NR^{II})OR^A$ 、 $C(O)NR^A R^B$ 、 $C(S)NR^A R^B$ 、 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、 C_1-C_8 烷基硫基、 C_1-C_8 烷基磺酰基、 $C(O)-C_1-C_4$ 亚烷基 $-NR^A C(NR^{II})NR^A R^B$ 、 $C(S)-C_1-C_4$ 亚烷基 $-NR^A C(NR^{II})NR^A R^B$ 、 $C(NR^{II})-C_1-C_4$ 亚烷基 $-NR^A C(NR^{II})NR^A R^B$ 、苯基、萘基、包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5、6、7、8、9 或 10 员饱和或部分不饱和或芳族杂环,该杂环直接或经由羰基、硫羰基、 C_1-C_4 烷基羰基或 C_1-C_4 烷基硫羰基键合;其中在基团 Z 中碳链可以被一个或多个基团 R^b 取代;

[0244] R^A 、 R^B 相互独立地为氢、 C_2 链烯基、 C_2 炔基或在 R^{II} 中所提到的基团之一;其中 R^A 和 R^B 与它们所键合的氮原子一起或者 R^A 和 R^{II} 与它们所键合的碳和杂原子一起还可以形成除了碳原子外还可以包含 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的其他杂原子作为环成员、一个或多个氧代基团和 / 或一个或多个取代基 R^b 的 3-10 员饱和、部分不饱和或芳族单环或双环;

[0245] 或者

[0246] Z 还可以与 R^6 或 R^8 形成除了碳原子和 Y 外还可以包含 1 或 2 个选自 N 和 S 的其他杂原子作为环成员和 / 或可以带有一个或多个如下所定义的取代基 R^a 的 5 或 6 员饱和或部分不饱和环;

[0247] 基团 Z 可以部分或完全被卤代和 / 或可以带有 1、2 或 3 个基团 R^b ;

[0248] R^1 和 R^2 还可以与它们所键合的氮原子一起形成 5、6、7、8、9 或 10 员饱和、部分不饱和或芳族单环或双环杂环,该杂环可以部分或完全被卤代且除了碳原子外还可以包含 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的其他杂原子作为环成员并且可以带有 1、2 或 3 个选自 R^a 、 $Z-Y-\#$ 和 $Z-Y-(CR^5R^6)_q-CR^3R^4-\#$ 的取代基,其中 # 为与杂环的连接位点;

[0249] p 为 0、1、2、3、4 或 5;

[0250] q 为 0 或 1;

[0251] W 为苯基或除了碳原子外可以含有 1、2 或 3 个选自 O、N 和 S 的其他杂原子作为环成员的 5 或 6 员杂芳基,其中环体系除了基团 L_m 外还带有至少一个取代基 P^1 ,

[0252] P^1 为 Y^1-Y^2-T ;

[0253] Y^1 为 $CR^A R^B$ 、 $C(=T^2)O$ 、 $C(=T^2)NR^A$ 、 O 、 $OC(=T^2)$ 、 NR^A 或 $S(O)_r$;

[0254] Y^2 为 C_1-C_8 亚烷基、 C_2-C_8 亚链烯基、 C_2-C_8 亚炔基,其中 Y^2 可以被 1、2 或 3 个选自 NR^A 、 O 、 $S(O)_r$ 的杂原子间隔;

[0255] r 为 0、1 或 2;

[0256] T 为 YR 、 YR^A 、 $NR^A R^B$ 、 $YNR^A R^B$ 、 $C(NOR^A)R^B$ 、 $S(O)_r R^A$ 、 $N(R^A)-T^1-C(=T^2)-T^3$ 、 $T^1-C(=$

$T^2)-[(Y^2)_q-C(=T^2)]_p-T^3, T^1-C(=T^2)-[Y^2-T^1-C(=T^2)]_p-T^3, T^1-C(=T^2)-[T^1-Y^2-C(=T^2)]_p-T^3$ 或 $T^1-C(=T^2)-[NR^A-(NR^B)_q-C(=T^2)]_p-T^3$;

[0257] T^1 为直接键、O、S、 NR^A ;

[0258] T^2 为 Y、 NR^A ;

[0259] T^3 为 R、 R^B 、 R^{II} 、 YR^B 、 $NR^A R^B$;

[0260] 其中基团 P^1 中的碳原子可以部分或完全被卤代和 / 或被一个或多个基团 R^b 取代;

[0261] L 为卤素、羟基、氰氧基 (OCN)、氰基、硝基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 卤代烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 卤代环烷基、 C_3-C_6 环烯基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 卤代烷氧基、 C_2-C_{10} 链烯氧基、 C_2-C_{10} 炔氧基、 C_3-C_6 环烷氧基、 C_3-C_6 环烯氧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、二-(C_1-C_4) 烷基氨基、 C_1-C_4 烷基羰基氨基、 $C(O)-R^\Phi$ 、 $C(S)-R^\Phi$ 、 $S(O)_r-R^\Phi$;
 C_1-C_8 烷氧基亚氨基-(C_1-C_8) 烷基、 C_2-C_{10} 链烯氧基亚氨基-(C_1-C_8) 烷基、 C_2-C_{10} 炔氧基亚氨基-(C_1-C_8) 烷基、 C_2-C_{10} 炔基羰基、 C_3-C_6 环烷基羰基, 或包含 1、2、3 或 4 个选自 O、N 和 S 的杂原子的 5、6、7、8、9 或 10 员饱和、部分不饱和或芳族杂环;

[0262] R^Φ 为氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-C_4 链烯氧基、 C_2-C_4 炔氧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、二- C_1-C_4 烷基氨基;

[0263] 其中基团 R^Φ 可以被 1、2 或 3 个如上所定义的同或不同基团 R^b 取代;

[0264] m 为 0、1、2、3、4 或 5;

[0265] X 为卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基或二- C_1-C_4 烷基氨基, 尤其是卤素。

[0266] 优选的唑并嘧啶类是其中 G 和 Q 为 N 且 E 为 CH, 以及 X 为卤素, 尤其是氯的那些。优选的式 IX 化合物实例是 5-氯-7-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、6-(3,4-二氯苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-(4-叔丁基苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-2,7-二胺、6-乙基-5-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-辛基-5-丙基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲氧基甲基-6-辛基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-辛基-5-三氟甲基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-三氟甲基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-7-基胺及其可农用盐。

[0267] 在该实施方案中, 该组合物除了式 IX 的唑并嘧啶外还可以额外包含一种或多种其他植物保护剂, 尤其是杀真菌剂。唑并嘧啶 IX 可以与其一起使用的下列杀真菌剂用于说明而不是限制可能的组合:

[0268] 嗜球果伞素类: 例如腈嘧菌酯、醚菌胺、烯炔菌酯、氟嘧菌酯、亚胺菌、叉氨苯酰胺、啉氧菌酯、啉菌胺酯、炔菌酯、炔醚菌胺、(2-氯-5-[1-(3-甲基苄氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯、(2-氯-5-[1-(6-甲基吡啶-2-基甲氧亚氨基)乙基]苄基)氨基甲酸甲酯、2-(邻-((2,5-二甲基苄氧亚甲基)苄基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯);

[0269] 羧酰胺类

[0270] - 羧酰苯胺类 : 例如苯霜灵、麦锈灵、啉酰菌胺、萎锈灵、丙氧灭锈胺、呋菌胺、环酰菌胺、氟酰胺、呋吡唑灵、甲霜灵、甲呋酰胺、噁霜灵、氧化萎锈灵、吡噻菌胺、溴氟唑菌、噻酰菌胺、4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-(4'-溴联苯-2-基)甲酰胺、4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-(4'-三氟甲基联苯-2-基)甲酰胺、4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-(4'-氯-3'-氟联苯-2-基)甲酰胺、3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-(3',4'-二氯-4-氟联苯-2-基)甲酰胺、3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-(3',4'-二氯-5-氟联苯-2-基)甲酰胺、3,4-二氯异噻唑-5-(2-氰基苯基)甲酰胺 ;

[0271] - 羧酸吗啉化物 : 烯酰吗啉、氟吗啉 ;

[0272] - 苯甲酰胺类 : 氟联苯菌、fluopicolide(氟吡菌胺)、苯酰菌胺 ;

[0273] - 其他羧酰胺类 : 氯环丙酰胺、双氯氰菌胺、双炔酰菌胺、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-甲磺酰氨基-3-甲基丁酰胺、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-乙磺酰氨基-3-甲基丁酰胺 ;

[0274] 唑类

[0275] - 三唑类 : 双苯三唑醇、糠菌唑、环唑醇、噁醚唑、烯唑醇、抑霉唑、氧唑菌、腈苯唑、氟硅唑、啞唑菌酮、粉唑醇、己唑醇、酰胺唑、环戊唑醇、环戊唑菌、腈菌唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、氟醚唑、唑菌醇、三唑酮、戊叉唑菌 ;

[0276] - 咪唑类 : 氰霜唑、烯菌灵、稻瘟酯、丙氯灵、氟菌唑 ;

[0277] - 苯并咪唑类 : 苯菌灵、多菌灵、麦穗宁、涕必灵 ;

[0278] - 其他 : 噻唑菌胺、氯唑灵、土菌消 ;

[0279] 含氮杂环化合物

[0280] - 吡啶类 : 氟啉胺、啉斑肟、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基异噁唑烷-3-基]吡啶 ;

[0281] - 嘧啶类 : 磺嘧菌灵、环丙嘧啶、嘧菌胺、异嘧菌醇、嘧菌胺、氟苯嘧啶醇、二甲嘧菌胺 ;

[0282] - 嘧啶类 : 噻氮灵 ;

[0283] - 吡咯类 : 氟噁菌、拌种咯 ;

[0284] - 吗啉类 : 4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉、吗菌灵、丁苯吗啉、克啉菌 ;

[0285] - 二羧酰亚胺类 : 异丙定、杀菌利、烯菌酮 ;

[0286] - 其他 : 噻二唑素、敌菌灵、克菌丹、敌菌丹、棉隆、哒菌清、氰菌胺、灭菌丹、苯锈啉、噁唑酮菌、咪唑菌酮、异噻菌酮、噻菌灵、丙氧啞啉、咯啞酮、啞氧灵、三环唑、2-丁氧基-6-碘-3-丙基苯并吡喃-4-酮、3-(3-溴-6-氟-2-甲基吡啶-1-磺酰基)-[1,2,4]三唑-1-二甲基磺酰胺 ;

[0287] 氨基甲酸盐类和二硫代氨基甲酸盐类

[0288] - 二硫代氨基甲酸盐类 : 福美铁、代森锰锌、代森锰、代森联、威百亩、甲基代森锌、福美双、代森锌、福美锌 ;

[0289] - 氨基甲酸盐类 : 乙霉威、苯噻菌胺、异丙菌胺、百维灵、3-(4-氯苯基)-3-(2-异丙氧羰基氨基-3-甲基丁酰氨基)丙酸甲酯、N-(1-(1-(4-氰基苯基)乙磺酰基)丁-2-基)氨基甲酸 4-氟苯基酯 ;

[0290] 其他杀真菌剂

- [0291] - 胍类 : 多果定、双胍辛醋酸盐、双胍盐 ;
- [0292] - 抗生素类 : 春雷素、多氧霉素、链霉素、井冈霉素 ;
- [0293] - 有机金属化合物 : 三苯锡基盐 ;
- [0294] - 含硫杂环基化合物 : 稻瘟灵、二噻农 ;
- [0295] - 有机磷化合物 : 克瘟散、藻菌磷、乙磷铝、异稻瘟净、定菌磷、甲基立枯磷、亚磷酸及其盐 ;
- [0296] - 有机氯化物 : 甲基托布津、百菌清、抑菌灵、对甲抑菌灵、磺菌胺、四氯苯酞、六氯苯、戊菌隆、五氯硝基苯 ;
- [0297] - 硝基苯基衍生物 : 乐杀螨、敌螨普、敌螨通 ;
- [0298] - 无机活性成分 : 波尔多液 (Bordeaux 混合物)、醋酸铜、氢氧化铜、王铜、碱式硫酸铜、硫 ;
- [0299] - 其他 : 螺噁茂胺、环氟菌胺、清菌脲、苯菌酮。
- [0300] 取决于组合中存在的杀真菌活性成分, 该组合可以用于保护木本植物以防下列真菌病原体的侵染或用于处理这些真菌病原体的侵染和 / 或由它们引起的病害 :
- [0301] 葡萄座腔菌属 (*Botryosphaeria*), 人参生柱隔孢属 (*Cylindrocarpon*), 侧弯孢菌 (*Eutypa lata*), *Neonectria liriodendri* 和毛韧革菌 (*Stereum hirsutum*), 子囊菌纲 (*Ascomycetes*)、半知菌纲 (*Deuteromycetes*)、担子菌纲 (*Basidiomycetes*)、*Peronosporomycetes* (同义词卵菌纲 (*Oomycetes*)) 和不完全菌纲 (*Fungi imperfecti*)。
- [0302] 子囊菌纲如线嘴壳属 (*Ophiostoma*), 长喙壳属 (*Ceratocystis*), 出芽短梗霉 (*Aureobasidium pullulans*), *Sclerophoma* spp., 毛壳属 (*Chaetomium*), 腐质霉属 (*Humicola*), 彼得壳属 (*Petriella*), 毛束霉属 (*Trichurus*) ; 担子菌纲如粉孢革菌属 (*Coniophora*), 革盖菌属 (*Coriolus*), 粘褶菌属 (*Gloeophyllum*), 香菇属 (*Lentinus*), 侧耳属 (*Pleurotus*), 卧孔属 (*Poria*), 干朽菌属 (*Serpula*) 和干酪菌属 (*Tyromyces*), 半知菌纲如曲霉属 (*Aspergillus*), 枝孢属 (*Cladosporium*), 青霉属 (*Penicillium*), 木霉属 (*Trichoderma*), 链格孢属 (*Alternaria*), 拟青霉属 (*Paecilomyces*) 以及接合菌纲 (*Zygomycetes*) 如毛霉属 (*Mucor*)
- [0303] 苹果炭疽病菌 (*Glomerella cingulata*), *Guignardia budelli*, 褐斑拟棒束孢 (*Isariopsis clavispora*)
- [0304] 拟茎点霉属 (*Phomopsis*), 例如葡萄生拟茎点菌 (*P. viticola*), 葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*), *Pseudopezicula tracheiphilae*, 葡萄钩丝壳 (*Erysiphe* (同义词 *Uncinula*) *necator*)。
- [0305] 在一个实施方案中, 本发明特别适合保护以防止并处理由如下病原体引起的病害 :
- [0306] *Phaeomoniella chlamydospora*, *aleophilum*, *parasiticum*
- [0307] 丝孢属 (*aleophilum*, *inflatipes*, *chlamydosporum*, *angustius*, *viticola*, *rubrigenum*, *parasiticum*)
- [0308] *Formitipora mediterranea* (同义词斑孔木层孔菌, 火木层孔菌, 层卧孔菌)
- [0309] 侧弯孢菌, *Eutypa armeniacae*, *Libertella blepharis*
- [0310] 毛韧革菌

- [0311] 葡萄生拟茎点菌 (*Phomopsis viticola*), *amygdalii*
- [0312] 葡萄座腔菌属 (*australis, dothidea, obtusa, stevensii, parva, rhodina*)
- [0313] 人参生柱隔孢属 (*destructans, optusisporum*)
- [0314] *Campylocarpon* spp.
- [0315] 葡萄球座菌 (*Guignardia bidwellii*), *rubrigenum*)
- [0316] 痂囊腔菌 (*Elsinoe ampelina*)
- [0317] 轮生菌属 (*Verticilium*)
- [0318] 蜜环菌 (*Armillaria mellea*)
- [0319] *Clitopilus hobsonii*
- [0320] 金针菇 (*Flammulina velutipes*)
- [0321] 肺形侧耳 (*Pleurotus pulmonarius*)
- [0322] 粗毛纤孔菌 (*Inonotus hispidus*)
- [0323] 白腐菌 (*Trametes hirsuta*), 变色栓菌 (*Trametes versicolor*)
- [0324] *Peniphora incarnate*
- [0325] *Hirneola auriculae-judae*
- [0326] 向日葵茎溃疡病菌 (*Diaporthe helianthi*), 西洋梨胴炫菌 (*Diaportheambigua*)
- [0327] *Pleurostomophora* sp.
- [0328] *Cadophora* sp.
- [0329] *Phialemonium* sp.
- [0330] 在一个实施方案中, 本发明组合物特别适合保护葡萄藤以防止和防治葡萄痂囊腔菌。

[0331] 在优选实施方案中, 本发明组合物用于保护木本植物, 尤其是葡萄藤以防埃斯卡, 即用于保护木本植物, 尤其是葡萄藤以防与病害埃斯卡有关的一类病原体的侵染。本发明组合物还可以用于在木本植物, 尤其是葡萄藤中处理埃斯卡, 或用于处理被引起埃斯卡的病原体侵染的木本植物。如上所解释的那样, 该病害通常在欧洲中部由主要病原体 *Phaeomoniellachlamydospora*, 丝孢属 (*aleophilum, inflatipes, chlamydosporum*) 以及 *Formitipora mediterranea* (同义词斑孔木层孔菌, 斑褐孔菌) 引起。在这种情况下, 本发明组合物优选包含至少一种嗜球果伞素类, 尤其是至少一种作为优选提到的嗜球果伞素类, 具体为唑菌胺酯, 合适的话与至少一种其他植物保护剂, 尤其是杀真菌剂组合, 其中上面对优选组合所述那些内容在这里也适用。

[0332] 本发明组合物适合保护宽范围的葡萄藤栽培品种以防止或处理埃斯卡。葡萄藤栽培品种的实例是白葡萄酒和红葡萄酒葡萄藤栽培品种, 例如白葡萄酒葡萄藤栽培品种如 Müller-Thurgau, Bacchus, Riesling, Scheurebe, Silvaner, Kerner, Gutedel, Faberrebe, Ortega, Huxelrebe, Elbling, Morio-Muskat, Sultana, Chardonnay, Airén, Trebbiano 和 Trebbiano 变体, Regina, Chenin blanc, Pardillo, Muscat gold, Macabeo, Welschriesling, Palomino, Gutedel, Semillon, Colombard, Fernao Pires, Pedro Ximénez, Green Veltliner, Pinot gris, Pinot blanc, Catarrattobianco, Garganega, Muscadet, Parellada, Sauvignon blanc 和 Gewurztraminer, 以及红葡萄酒葡萄藤栽培品种如 Dornfelder, Lemberger, Tempranillo, Carignan, Grenache noir, Merlot,

Cabernet Sauvignon, Sangiovese, Shiraz, Bobal, Monastrell, Isabella, Pinot noir, Pais, Cinsault, Cabernet franc, Gamay, Cereza, Criolla, Kadarka, Alicante Bouschet, Concord, Cardinale, Zinfandel, Malbec, Primitivo, Pinot meunier, Regent, St Laurent, Acolon, Dunkelfelder, Cabernet Mitos, Dorsa, Cubin, Dorio, Portugieser, Mencia, Chelva 和 Trollinger。

[0333] 在另一实施方案中,本发明组合物包含至少一种对抗细菌的活性成分,优选至少一种对葡萄土壤杆菌 (*Agrobacterium vitis*) 和 / 或植原体具有活性的活性成分。杀菌活性成分可以单独或与一种或多种其他活性成分,特别是杀真菌活性成分,尤其是一种或多种选自嗜球果伞素类的活性成分一起存在于本发明组合物中。

[0334] 在另一实施方案中,本发明组合物包含至少一种杀虫剂。杀虫剂可以单独或与一种或多种其他活性成分,特别是杀真菌活性成分,尤其是一种或多种选自嗜球果伞素类的活性成分一起存在于本发明组合物中。

[0335] 下列杀虫剂组中详述的物质组为可以存在于本发明组合物中的物质类别实例。该列举用于说明,而不是将杀虫剂限制为下面所列那些。

[0336] 有机(硫代)磷酸酯,氨基甲酸酯类,合成除虫菊酯类,保幼激素类似物,烟碱受体激动剂 / 拮抗剂, GABA 门控氯离子通道拮抗剂,氯离子通道活化剂, METII、II 或 III 化合物,氧化磷酸化去偶剂,氧化磷酸化抑制剂,蜕皮抑制剂,增效剂,钠通道阻断化合物,熏蒸剂,选择性进食阻断剂,螨虫生长抑制剂,几丁质合成抑制剂,类脂生物合成抑制剂,鱼尼汀 (ryanodin) 受体调节剂,邻氨基苯甲酰胺 (anthranilamides), 丙二腈化合物和微生物干扰剂 (例如苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis*))。

[0337] 在这些组中,化合物可市购或由文献已知,例如由 *The Pesticide Manual*, 第 13 版, *British Crop Protection Council* (2003) 已知。

[0338] 在特殊实施方案中,本发明的表面密封剂包含熟练技术人员已知对下列昆虫具有活性的杀虫剂:

[0339] 同翅目 (Homoptera): 蝉科 (Cicadidae): 周期蝉 (periodical cicada) (十七年蝉 (*Magiciada septendecim*)), 卡氏秀蝉 (*Magicicada cassini*),

[0340] *Magicicada septendecula*

[0341] 蜡蚧科 (Coccidae): 扁平盔蜡蚧 (European fruit lecanium) (糖槭盔蚧 (*Lecanium corni*))

[0342] 介壳虫总科 (Coccoidea): **Schildläuse** (葡萄绵蜡蚧 (*Pulvinaria vitis*),

[0343] *Heliococcus bohemicus*, *Phenacoccus aceris*)

[0344] 盾蚧科 (Diaspididae): *Diaspidiotus uvae* (葡萄圆蚧 (grape scale)) 半翅目 (Hemiptera): 粉蚧科 (Pseudococcidae): 葡萄干斑螟 (葡萄粉蚧 (*Pseudococcus maritimus*), 无花果粉蚧 (*Planococcus ficus*))

[0345] 木虱科 (Phylloxera): 木虱 (葡萄根瘤蚜 (*Viteus vitifoliae*), 根蚜 (囊柄瘿绵蚜 (*Pemphigus bursarius*))

[0346] 鞘翅目 (Coleoptera): 象甲科 (Curculionidae): *Ampelogypter sesostris* ((葡萄藤虫瘿制造者), *Ampelogypter ampelopsis* ((葡萄藤环形物), 粉蠹虫 (光滑足距小蠹 (*Xylosandrus germanus*), *Xyleborinus saxeseni*))

- [0347] 叶甲科 (Chromelidae) :*Fidia viticida*(葡萄根肖叶甲)
- [0348] 天牛科 (Cerambycidae) :*Clytoleptus albobasciatus*(葡萄藤蛀虫)
- [0349] 小蠹科 (Scolytidae) :欧洲枝小蠹 (北方材小蠹 (*Xyleborus dispar*)), 黑茎蛀虫 (光滑足距小蠹)
- [0350] 鳞翅目 (Lepidoptera) :透翅蛾科 (Sesiidae) :*Vitacea polistiformis*(葡萄象甲)
- [0351] 卷蛾科 (Tortricidae) :欧洲葡萄蠹蛾 (*Eupoecilia amiguella*), 欧洲葡萄藤蠹蛾 (葡萄小卷叶蛾 (*Lobesia botrana*))
- [0352] 直翅目 (Orthoptera) :蟋蟀科 (Gryllidae) :*Oecanthus fultoni*(雪白树蟋)
- [0353] 缨翅目 (Thysanoptera) :蓟马科 (Thripidae) :蓟马 (缨翅目), 尤其是 *Rebenthrrips*(葡萄蓟马)
- [0354] 蛛形纲 (Arachnida) : 蜱螨亚纲 (Acari) : 葡萄锈螨 (葡萄毛毡病菌 (*Calepitrimerus vitis*)), 葡萄藤叶疱螨 (vine leaf blister mite)
- [0355] 等翅目 (Isoptera) :白蚁
- [0356] 在另一实施方案中, 所述组合物包含至少一种对抗细菌的活性成分, 尤其是有效对抗葡萄土壤杆菌和 / 或植原体的活性成分。
- [0357] 在一个实施方案中, 本发明组合物包含用于植物的抗药性刺激剂, 优选类似信使物质的物质或改变信使物质活性的物质。本发明组合物优选包含抗药性刺激剂与至少一种杀真菌剂或杀虫剂的组合。尤其优选的物质是具有乙烯、水杨酸或茉莉酮酸酯的活性或在植物中改变这些内源性物质的活性的那些。非常特别优选茉莉酮酸甲酯和苯甲酸衍生物。最优选水杨酸。
- [0358] 除了密封材料和植物保护剂外, 本发明的可喷雾组合物以及可流动组合物包含至少一种挥发性稀释剂。
- [0359] 挥发性稀释剂应理解为除水外还指在 1 巴下沸点低于 150°C 的有机溶剂。稀释剂用于溶解或分散或乳化组分 a) 和 b)。
- [0360] 合适的挥发性稀释剂是水, C₁-C₆ 链烷醇, 尤其是 C₂-C₄ 链烷醇如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇, 具有 3-6 个碳原子的酮类如丙酮、甲基乙基酮、环己酮, 此外还有乙二醇以及这些溶剂的混合物, 尤其是与水的混合物。在本发明的优选实施方案中, 稀释剂为含水稀释剂, 即水或水和上述与水大大溶混或完全溶混的有机溶剂之一的混合物, 其中水为主组分且基于稀释剂的总量尤其占至少 70 体积%, 特别是至少 80 体积%, 尤其是至少 90 或 95 体积%, 例如水或水与选自 C₂-C₄ 链烷醇、具有 3-6 个碳原子的酮类和乙二醇的有机溶剂的混合物。
- [0361] 稀释剂的量可以在宽范围内变化并且通常为至少 50 重量%, 常常为至少 55 重量%, 特别是至少 60 重量%。它通常为 50-99.84 重量%, 常常为 55-99.8 重量%并且尤其为 60-99.5 重量%或 60-99.3 重量%或 60-98.85 重量%或 60-97.9 重量%或 60-95.9 重量%或 60-92.8 重量%, 全部基于所述组合物的总重量。合适的话, 可能有利的是在施用之前稀释该组合物, 例如稀释至其初始体积的 1.5-100 倍。
- [0362] 除了上述组分 a)、b) 和 c) 外, 本发明组合物包含至少一种非离子表面活性物质作为组分 d), 尤其是至少一种具有至少一个聚 -C₂-C₃ 氧化烯基团的非离子表面活性物质。该

物质改进活性成分在被处理植物木质中的渗透且通常也导致在被处理的伤口区域上形成更好的密封。

[0363] 优选非离子表面活性物质在 0.25% 的浓度下在 20°C 下至少为水的表面张力的一半。熟练技术人员熟知测定表面张力的方法,例如来自 DIN EN14370 和 DIN 53914。

[0364] 优选 Griffin HLB 值不超过 14,例如为 7-14,尤其是 10-14 的非离子表面活性物质(见 J. Soc. Cosmet. Chem. 1,311(1950) 和 5,249(1954) 以及 H. Mollet 等, Formulation Technology, Wiley-VCH 2001, 第 70-72 页)。

[0365] 合适的非离子表面活性物质的实例尤其是具有疏水结构部分,例如 C₈-C₂₀ 烷基, C₄-C₂₀ 烷基苯基,1、2 或 3 个任选经由多元醇相互连接的脂肪酸基团以及至少一个,例如 1 或 2 个聚氧化烯基团,特别是聚 -C₂-C₃ 氧化烯基团的化合物,例如:

[0366] - 聚 -C₂-C₃ 烷氧基化 C₈-C₂₀ 链烷醇,尤其是聚 -C₂-C₃ 烷氧基化正癸醇,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化正十二烷醇,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化异十三烷醇,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化肉豆蔻醇,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化鲸蜡醇,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化硬脂醇

[0367] - 聚 -C₂-C₃ 烷氧基化 C₄-C₂₀ 烷基酚如聚 -C₂-C₃ 烷氧基化丁基酚,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化辛基酚,聚 -C₂-C₃ 烷氧基化壬基酚,

[0368] - 聚 -C₂-C₃ 烷氧基化单 -、二 - 三苯乙烯基苯基醚。

[0369] - 聚乙氧基化蓖麻油,

[0370] - 聚 -C₂-C₃ 烷氧基化脱水山梨醇脂肪酸酯如聚 -C₂-C₃ 烷氧基化脱水山梨醇三油酸酯,和

[0371] - 聚氧化烯改性的硅氧烷,尤其是聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的硅氧烷,尤其优选聚氧化烯改性的低聚聚甲基硅氧烷(低聚度优选为 2-6),非常特别优选聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的低聚聚甲基硅氧烷(低聚度优选为 2-6),特别优选聚氧化烯改性的七甲基三硅氧烷,最优选聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的七甲基三硅氧烷。

[0372] 聚烷氧基化或聚氧化烯改性是指这些物质具有至少一个由 C₂-C₃ 氧化烯重复单元(聚 -C₂-C₃ 烷氧基化或聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性),即氧化乙烯重复单元(-CH₂CH₂O-) 和 / 或氧化丙烯重复单元(-CH(CH₃)CH₂O-) 组成的聚醚链。重复单元的数目以本身已知的方式取决于疏水结构部分的类型和氧化丙烯重复单元的量并且优选为 4-20,尤其是 4-15。

[0373] 在特别优选的实施方案中,所用非离子表面活性物质 d) 为亲水改性的硅氧烷,例如以 Silwet L(Union Carbide 或 OSi Specialities, Inc 或 Leu+Gygax AG), 或 **Sylgard[®]** 309(Dow Corning) 牌号的产品存在的物质。其中尤其优选聚氧化烯改性的硅氧烷,特别是聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的硅氧烷。非常特别优选聚氧化烯改性的低聚聚甲基硅氧烷(低聚度优选为 2-6),特别是聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的低聚聚甲基硅氧烷(低聚度优选为 2-6)。最优选聚氧化烯改性的七甲基三硅氧烷,特别是聚 -C₂-C₃ 氧化烯改性的七甲基三硅氧烷,尤其例如以 Silwet L-77(Leu+Gygax AG), Ranman Komponente B(ISK Bioscience Europe S. A.) 或 Pentra-Bark(Agrichem) 存在的聚氧化烯改性的七甲基三硅氧烷。

[0374] 本发明组合物以基于密封材料(组分 a) 为至少 10 重量%, 尤其优选至少 15 重量% 或 20 重量%, 例如 5-100 重量%, 特别是 10-80 重量%, 尤其优选 15-70 重量% 或 20-60 重量% 的量包含上述非离子表面活性物质。基于所述组合物的总重量,非离子表面活性物质的量通常为 0.5-20 重量%, 特别是 1-18 重量% 或 2-15 重量%。非离子表面活性物质

在可喷雾组合中的更低浓度原则上也是可行的,例如 0.05-20 重量%,特别是 0.05-18 重量%或 0.05-15 重量%。

[0375] 按照本发明的特别优选实施方案,本发明组合包含作为密封材料 a) 的至少一种极性聚乙烯基蜡,即如上所定义的聚乙烯氧化物蜡或乙烯的带羧基共聚物,作为活性成分 b) 的至少一种选自嗜球果伞素类的活性成分,尤其是至少一种作为优选提到的嗜球果伞素类,具体为唑菌胺酯,合适的话与一种或多种其他杀真菌活性成分组合,例如与一种或多种康唑类杀真菌剂,尤其是氧唑菌,至少一种溶剂或稀释剂,具体为含水稀释剂和至少一种非离子表面活性物质组合,表面活性物质的量基于密封材料为至少 10 重量%,尤其优选至少 15 重量%或 20 重量%,例如 10-100 重量%,特别是 10-80 重量%,尤其优选 15-70 重量%或 20-60 重量%,其中非离子表面活性物质包含至少一个聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯基团,尤其是聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯改性的聚甲基硅氧烷,具体为聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯改性的七甲基三硅氧烷。对于组分 a)、b)、c) 和 d) 在该组合中的浓度和相对比例以及粘度,上面所述内容在这里也适用。该组合尤其为可喷雾配制剂。

[0376] 按照本发明的另一特别优选实施方案,本发明组合包含作为密封材料 a) 的至少一种成膜丙烯酸酯聚合物,特别是弱交联的丙烯酸酯橡胶,尤其是丙烯酸丁酯橡胶,作为活性成分 b) 的至少一种选自嗜球果伞素类的活性成分,尤其是至少一种作为优选提到的嗜球果伞素类,具体为唑菌胺酯,合适的话与一种或多种其他杀真菌活性成分组合,例如与一种或多种康唑类杀真菌剂,尤其是氧唑菌,至少一种溶剂或稀释剂,具体为含水稀释剂和至少一种非离子表面活性物质组合,表面活性物质的量基于密封材料为至少 5 重量%,特别是至少 10 重量%,尤其优选至少 15 重量%或 20 重量%,例如 5-100 重量%,特别是 10-80 重量%,尤其优选 15-70 重量%或 20-60 重量%,其中非离子表面活性物质包含至少一个聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯基团,尤其是聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯改性的聚甲基硅氧烷,具体为聚 $-C_2-C_3$ 氧化烯改性的七甲基三硅氧烷。对于组分 a)、b)、c) 和 d) 在该组合中的浓度和相对比例以及粘度,上面所述内容在这里也适用。该组合尤其为可喷雾配制剂。

[0377] 除了上述成分 a)、b)、c) 和 d) 外,组合还可以包含少量的其他成分,例如表面活性物质(除非已经存在于组分 d)中)、杀菌剂、消泡剂、着色剂等。

[0378] 就此而言合适的表面活性物质例如为阴离子表面活性物质,例如芳族磺酸如木素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸和二丁基萘磺酸以及脂肪酸、芳基磺酸、烷基醚、月桂基醚、脂肪醇硫酸和脂肪醇二醇醚硫酸的碱金属、碱土金属或铵盐,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,苯酚或苯酚磺酸与甲醛的缩合物,苯酚与甲醛的缩合物以及亚硫酸钠、木素亚硫酸盐废液,磷酸化三苯乙基苯酚乙氧基化物的盐或其混合物。合适的其他物质是非离子表面活性物质(除非已经存在于组分 d)中),例如乙氧基化链烷醇如乙氧基化异十三烷醇,乙氧基化烷基酚如乙氧基化异辛基酚、辛基酚或壬基酚,三丁基苯基聚乙二醇醚,乙氧基化蓖麻油,乙氧基化三苯乙基酚,月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯和脱水山梨醇酯。

[0379] 可以存在于本发明表面密封剂中的消泡剂是所有常用于配制农化活性成分的那些消泡剂。消泡剂的实例是聚硅氧烷乳液(例如 **Silikon**[®] SRE, Wacker 或 Rhodia 的 **Rhodorsil**[®]),长链醇,脂肪酸,有机氟化合物及其混合物。

[0380] 可以加入杀菌剂以稳定本发明组合而防止微生物侵袭。可以存在于本发明表面

密封剂中的合适的杀菌剂是所有常用于配制农化活性成分的那些如基于二氯芬和苄醇半缩甲醛的杀菌剂,以及异噻唑啉酮类如 ICI 的 **Proxel**[®] 或 Thor Chemie 的 **Acticide**[®] RS 以及 Rohm&Haas 的 **Kathon**[®]。

[0381] 在一个实施方案中,本发明组合物不含任何粘度改性成分(成分 a)、b)、c) 和合适的话 d) 例外) 或者仅含有非有效量的该类成分。该类组合物通常表现出牛顿流动性能。

[0382] 在另一实施方案中,本发明组合物包含赋予该组合物以假塑性或触变性能(即静置时的高粘度和剪切力作用下的低粘度)的添加剂。

[0383] 色料的实例是微溶于水中的颜料和可溶于水中的染料。可以提到的实例是称为若丹明 B, C. I. 颜料红 112 和 C. I. 溶剂红 1, 以及颜料蓝 15:4, 颜料蓝 15:3, 颜料蓝 15:2, 颜料蓝 15:1, 颜料蓝 80, 颜料黄 1, 颜料黄 13, 颜料红 112, 颜料红 48:2, 颜料红 48:1, 颜料红 57:1, 颜料红 53:1, 颜料橙 43, 颜料橙 34, 颜料橙 5, 颜料绿 36, 颜料绿 7, 颜料白 6, 颜料棕 25, 碱性紫 10, 碱性紫 49, 酸性红 51, 酸性红 52, 酸性红 14, 酸性蓝 9, 酸性黄 23, 碱性红 10, 碱性红 108 的染料。

[0384] 本发明组合物通过由对液体组合物已知的配制技术方法混合组分 a)、b)、c) 和合适的话 d) 以及其他可以存在的成分而制备。通常采用如下程序:其中将密封材料以溶解或分散于稀释剂中的形式引入反应容器中并掺入其他成分,合适的话加入另外的稀释剂。优选以水分散体形式使用密封材料。同样优选以优选在稀释剂或能够与稀释剂混合或能够在稀释剂中乳化的流体相中的溶液、悬浮液或乳液形式使用活性成分。

[0385] 组合物在待保护或待处理的木本植物的伤口区域上的施用可以常规方式进行且以已知方式取决于待处理或待保护的伤口性质。

[0386] 在施用过程中,首先浸渍伤口区域的表面,从而使活性成分和合适的话密封剂渗透表面区。密封材料又在木质表面或伤口表面上或其中形成永久弹性连续层或膜,从而密封伤口以防植物病原体渗入。形成的该层耐天候老化、耐霜、耐 UV、耐雨水和耐磨耗且无植物毒性。

[0387] 喷雾施用成功地在植物材料中获得良好渗透深度,其中渗透优选对维管束进行。渗透深度通常为至少 0.2cm,尤其是至少 0.5cm,尤其优选至少 1cm,至多 2.5cm 或 3cm 或更大。

[0388] 待处理或待保护的伤口可以呈因防风障、霜或其他大气影响而出现的天然损伤形式,或者可以呈因修剪而引起的伤口区域形式。它们可以是在树皮区中的伤口,或者是在木质横截面中的伤口,即由于锯断或割断而引起的伤口。

[0389] 按照优选实施方案,施用通过将该组合物至少喷雾到伤口区而进行。术语“喷雾”还包括组合物的雾化、吹撒和喷溅。用于喷雾的设备可以是常规设备,例如市售雾化器、喷雾设备、手动喷雾器以及具有喷雾功能的气动或手动修剪剪切机(借此可以在常规喷雾程序范围内将组合物以目标方式施用于修剪伤口)。

[0390] 施用可以以目标方式在伤口区中进行,或者可以在植物木质部分的大面积上施用组合物而使与伤口在空间上相邻的植物部分也用组合物处理。按照本发明的特别优选实施方案,施用通过已知为孔道喷雾的方式进行,其中在果树或葡萄藤的种植区中在修剪处理之后对木质部分的修剪区以目标方式喷雾本发明组合物,合适的话在稀释之后喷雾,并收集过量喷雾液。以此方式处理修剪位置和周围的木质部分。

[0391] 组合物的施用优选在 -10°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$, 尤其优选 -5°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$, 非常特别优选 -3°C 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0392] 在一个实施方案中, 将本发明组合物用于多步法中。因此, 例如可以在第一步中向木本植物的待处理或待保护表面施用第一植物保护剂, 尤其是杀真菌剂, 或者该活性成分的活性成分制剂, 然后在随后的步骤之一中以本文所述方式施用本发明组合物。

[0393] 本发明组合物可以用于任何木本植物, 包括因包括基因工程方法在内的育种而耐受昆虫、病毒、细菌或真菌侵袭或耐受除草剂施用的作物。本发明组合物尤其用于处理果树如李、桃、樱桃、苹果、梨、Syrian 李, 以及尤其用于处理葡萄藤。

[0394] 下列实施例和附图意欲说明本发明。

[0395] 图 1 说明沿按照本发明处理的各种葡萄藤木质部分的纤维轴的切口的光学显微照片。上排表示在每种情况下被处理的修剪位置的顶视图。第二排表示被处理的修剪位置区域中的纵截面。底下的一排表示几个被处理葡萄藤木质部分的纵截面。

[0396] 材料

[0397] 密封材料 1: 交联的聚丙烯酸丁酯, 呈 40 重量% 阴离子稳定化聚合物水分散体形式, 类似于 EP0099532A1 的实施例 1 制备。

[0398] 密封材料 2: 氧化聚乙烯蜡, 酸值 (DIN EN ISO 2114) 20–24mg KOH/g, 熔点 (DIN 51007) 126–133 $^{\circ}\text{C}$, 熔体粘度 (120 $^{\circ}\text{C}$, DIN 51526) 4500mm/sec²; 呈 30 重量% 含水悬浮液形式, 平均粒度为 100nm, 粘度 (DIN EN ISO 2431, 4 号杯) 为 20–36s⁻¹ 且 pH 为 9, 包含约 7 重量% 乙氧基化脂肪醇、0.4 重量% 二乙基乙醇胺和约 0.6 重量% 氢氧化钾。

[0399] 密封材料 3: 氧化聚乙烯蜡, 酸值 (DIN EN ISO 2114) 17.5–19mg KOH/g, 熔点 (DIN 51007) 126–133 $^{\circ}\text{C}$, 熔体粘度 (120 $^{\circ}\text{C}$, DIN 51526) 6500mm/sec²; 呈 30 重量% 含水悬浮液形式, 平均粒度为 100nm, 粘度 (DIN EN ISO 2431, 4 号杯) 为 20–60s⁻¹ 且 pH 为 8.5, 包含约 9 重量% 乙氧基化羰基合成醇和约 0.5 重量% 氢氧化钾。

[0400] 密封材料 4: 90 重量% 乙烯和 10 重量% 甲基丙烯酸的共聚物, 熔体粘度 (120 $^{\circ}\text{C}$, DIN 51526) 1400mm/sec², 呈约 20 重量% 的不含乳化剂且二甲基乙醇胺中和的水分散体形式。

[0401] 密封材料 5: 80 重量% 乙烯和 20 重量% 甲基丙烯酸的共聚物, MFI 值为 10 (在 160 $^{\circ}\text{C}$ 和 325g 负荷下测定, 如 DIN 53753 所述), 呈约 25 重量% 的不含乳化剂且二甲基乙醇胺中和的水分散体形式。

[0402] 表面活性物质 I: 89 % 纯度的乙氧基化七甲基三硅氧烷, 例如 SilwetL-77 (Leu+Gygax AG, Birmenstorf CH) 或 Pentra-Bark (Agrichem Manufacturing Industries, Loganholme AU)

[0403] 着色剂 I: 红色咕吨染料 (C. I. 碱性紫 10 乙酸酯) 的 40 重量% 液体制剂;

[0404] 着色剂 II: 着色剂 C. I. 颜料红 112 在水、二丙二醇 (体积比 2 : 1) 和非离子乳化剂 (10%, 基于着色剂) 的混合物中的 50 重量% 分散体。

[0405] 配制剂的制备:

[0406] 在搅拌容器中将 7 重量份密封材料的水分散体在每种情况下与 0.1 重量份着色剂 I (液体制剂) 和合适的话 1 重量份表面活性物质 I 混合直到呈均相。这里使用着色剂来表示杀真菌活性成分并用于显示组合物或活性成分在木质材料中的渗透。

[0407]

| 配制剂号 | 密封剂号 | 重量% ¹⁾ | SAS I ²⁾ 重量% ¹⁾ | 粘度 ⁴⁾ | |
|------------------|------|-------------------|--|--------------------------|-----------|
| | | | | T[°C](K/P) ⁵⁾ | [mPa · s] |
| 1V ³⁾ | 2 | 30 | -- | 0(K) | 71.0 |
| | | | | 5(K) | 61.6 |
| | | | | 10(K) | 54.0 |
| | | | | 20(K) | 42.5 |

[0408]

| 配制剂号 | 密封剂号 | 重量% ¹⁾ | SAS I ²⁾ 重量% ¹⁾ | 粘度 ⁴⁾ | |
|------|------|-------------------|--|--------------------------|--------------------|
| | | | | T[°C](K/P) ⁵⁾ | [mPa · s] |
| 2 | 2 | 26 | 11.2 | 0(K) | 132.4 |
| | | | | 5(K) | 101.3 |
| | | | | 10(K) | 90.0 |
| | | | | 20(K) | 134.5 |
| 3V | 1 | 40 | -- | 0(P) | 6.6 |
| | | | | 5(P) | 5.6 |
| | | | | 10(P) | 4.9 |
| | | | | 20(P) | 3.3 |
| 4 | 1 | 35 | 11.2 | 0(K) | 60.7 |
| | | | | 5(K) | 59.4 |
| | | | | 10(K) | 48.8 |
| | | | | 20(K) | 42.2 |
| 5V | 3 | 30 | -- | -- | n.d. ⁶⁾ |
| 6 | 3 | 26 | 11.2 | -- | n.d |
| 7V | 4 | 25 | -- | -- | n.d |
| 8 | 4 | 22 | 11.2 | -- | n.d |
| 9V | 5 | 20 | -- | -- | n.d |
| 10 | 5 | 17.5 | 11.2 | -- | n.d |

[0409] 1) 配制剂中成分的重量%

[0410] 2) 表面活性物质 I

[0411] 3) V = 对比试验

[0412] 4) 使用旋转粘度计在所述温度 T 和 100s⁻¹ 的剪切梯度下测定

[0413] 5) 测量系统 :K = 圆锥, 6cm, 0.59°, 27 μm ; P = 平行板, 6cm

[0414] 6) n. d. : 未测定

[0415] 将下列物质作为对比使用 :

[0416] Podexal (BASF Chile) - 糊状形式的市售伤口密封剂, 包含作为密封剂的聚丙烯酸酯、红色着色剂和杀真菌剂 (唑菌胺酯)。

[0417] 程序:为了准备试验,准备几个小的葡萄藤木质部分。为了确保良好再现性,所有葡萄藤木质部分的高度为约 15mm 且直径约 8mm。此外,各处理重复进行两次。将葡萄藤木质部分置于地上,并通过使用一次性移液管施用所述组合物而在顶部对暴露区域进行处理。

[0418] Podexal 使用刷子施用。

[0419] 施用 10 天后,使用钳子沿纤维切开葡萄藤木质部分。在显微镜下肉眼评价组合物 1-4 和 Podexal 的结果。显微照片示于图 1 中,其中图 1/1-1/5 说明在每种情况下一个试验的葡萄藤木质部分的 3 个不同视图,其中图 1/1 说明用组合物 1 处理的葡萄藤木质部分,图 1/2 说明用组合物 2 处理的葡萄藤木质部分,等等,并且图 1/5 说明用 Podexal 处理的葡萄藤木质部分。

[0420] 组合物 1:

[0421] 当施用该组合物时,首先在木质部分之上形成大圆盖。该圆盖长时间保留在表面上,直到最后渗入。可以观察到深度渗透。

[0422] 组合物 2:

[0423] 渗透可以通过加入的 SAS I 进一步改进。在各测试中,活性成分的渗透程度由着色剂表示,其向下渗透达到样本末端。

[0424] 组合物 3

[0425] 在施用该组合物时,该组合物形成大圆盖。在干燥时间过后,可以在显微镜上看到非常强且呈弹性的涂层保留在暴露区域上。渗透深度(其程度由着色剂表示)中等。

[0426] 组合物 4:

[0427] 在施用该组合物时,该组合物形成大圆盖。在干燥时间过后,可以在显微镜上看到涂层保留在暴露区域上。着色剂显示显著和深度渗透,向下达到木质部分的末端。在表面处的层厚度小于组合物 3,可能是由于组合物在木质中的显著渗透。

[0428] Podexal

[0429] 在施用于暴露区域之后,Podexal 形成厚保护层。根据在显微镜下的检测,保护层的组成看起来轻微多孔且无弹性。

[0430] 实施例 2:在大田条件下的喷雾性

[0431] 为了能够将施用性能相互对比,在每种情况下将 7 重量份密封材料 1-5 的水分散体与 0.1 重量份着色剂 II(代替活性成分)混合并填充到常用于鼻用喷雾剂的手工喷雾的喷雾瓶中。

[0432] 在施用之前立即对葡萄藤进行象冬季修剪一样的修剪。施用时间和修剪时间之间的时间跨度在该试验中为 5 分钟。

[0433] 表面密封剂 Podexal 必须刷上,因为该产品由于粘度高而不能喷雾。剩余的两种表面密封剂可喷雾且甚至在 28 天后对修剪位置也显示出良好的覆盖。

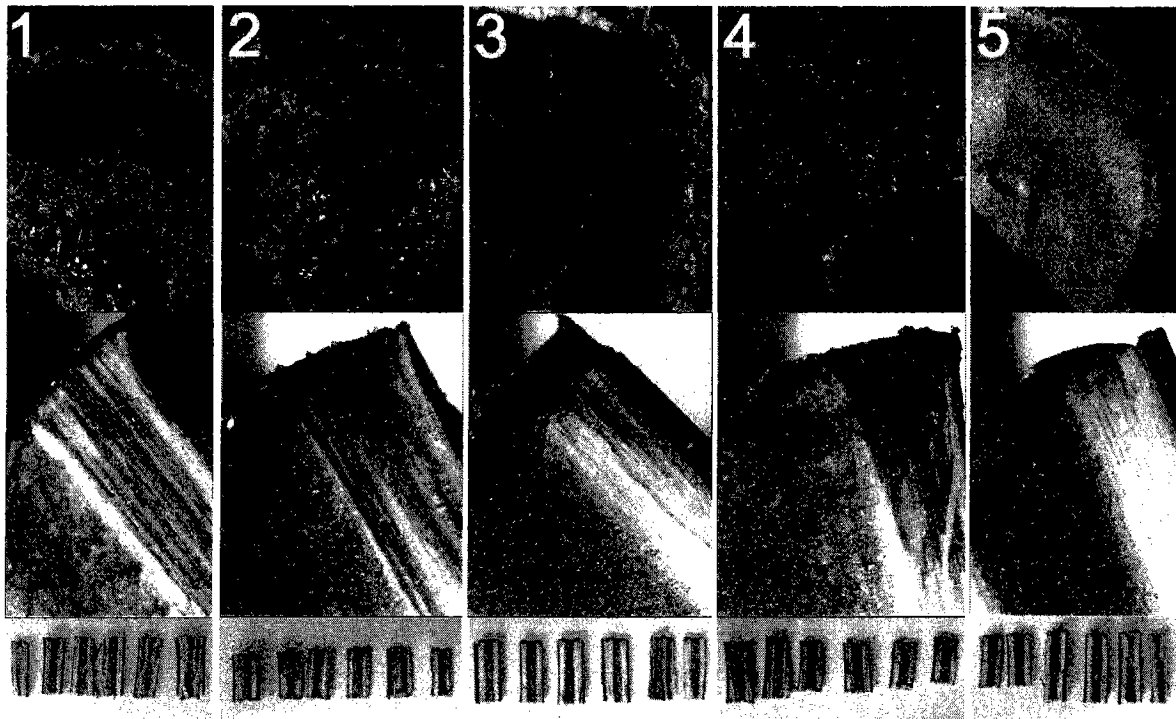


图 1