

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820725.4

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1301645C

[22] 申请日 2002.10.21 [21] 申请号 02820725.4

[30] 优先权

[32] 2001.10.23 [33] FR [31] 01/13688

[86] 国际申请 PCT/EP2002/013789 2002.10.21

[87] 国际公布 WO2003/034824 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.19

[73] 专利权人 拜尔农科股份有限公司

地址 法国里昂

[72] 发明人 R·莫瑟 T·韦格曼

[56] 参考文献

WO9942447A 1999.8.26

审查员 徐 利

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

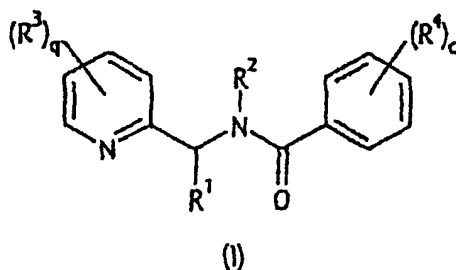
基于至少一种吡啶甲基苯甲酰胺衍生物和至少一种二硫代氨基甲酸盐衍生物的杀真菌组合物

[57] 摘要

I) 杀真菌组合物，所述组合物包含：a) 至少一种式(I)的吡啶甲基苯甲酰胺衍生物，其中各种基团如说明书所定义，和 b) 至少一种化合物(II)，该化合物选自二硫代氨基甲酸盐，优选杀真菌的二硫代氨基甲酸盐，更优选选自下列活性剂：福美铁、锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、代森联、代森钠、福美镍、甲基代森锌、代森锌和它们的混合物；和它们的农业上可接受的异构体和酸加成盐。2) 使用有效和无植物毒性量的这些杀真菌组合物中的一种治疗或预防性控制作物的植物病原真菌。

1. 具有协同作用的杀真菌组合物，所述组合物包含：

a) 至少一种式(I)的吡啶甲基苯甲酰胺衍生物和它们的农业上可接受的光学和/或几何异构体、互变异构体和酸或碱加成盐：



其中，

- R^1 选自氢原子、任选取代的烷基，取代基选自氯、溴、氟、碘、羟基、硝基、氨基、氰基和酰基中一个或多个；

- R^2 选自氢原子和任选取代的烷基，取代基选自氯、溴、氟、碘、羟基、硝基、氨基、氰基和酰基中一个或多个；

- R^3 和 R^4 相同或不同，独立地选自卤原子、羟基、氰基、硝基、三烷基甲硅烷基、氨基、和 E、OE 或 SE 基，其中 E 选自任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基、，取代基选自氯、溴、氟、碘、羟基、硝基、氨基、氰基和酰基中一个或多个；

- c 代表 0、1、2、3 或 4；

- q 代表 0、1、2、3 或 4；以及

b) 至少一种选自具有杀真菌活性的二硫代氨基甲酸盐和它们的农业上可接受的异构体和酸加成盐的化合物(II)；

化合物(I)与化合物(II)之比为 1/500 至 30/1。

2. 如权利要求 1 所述的杀真菌组合物，其特征在于，化合物(I)和它们的农业上接受的光学和/或几何异构体、互变异构体和酸或碱加成盐具有以下特征至少其一：

- R^1 和 R^2 相同或不同，独立地选自氢原子和甲基或乙基；

- R^3 和 R^4 相同或不同，独立地选自卤原子、硝基、氨基和任选取代的烷基，取代基选自氯、溴、氟、碘、羟基、硝基、氨基、氰基和酰基中一个或多个；

- c 代表 1 或 2;
- q 代表 1 或 2。

3. 如权利要求 1 所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 化合物(I)和它们的农业上接受的光学和/或几何异构体、互变异构体和酸或碱加成盐具有以下特征之一:

- R^1 和 R^2 各代表氢原子;
- R^3 和 R^4 相同或不同, 独立地选自卤原子、硝基、烷基和三氟甲基;
- c 和 q 各自独立地代表 2。

4. 如权利要求 3 所述的杀真菌组合物, 所述卤原子是 Cl。

5. 如权利要求 1 所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 式(I)的化合物选自:

- 2, 6-二氯-N-{[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基}苯甲酰胺;
- N-{[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基}-2-氟-6-硝基苯甲酰胺; 和
- N-{[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基}-2-甲基-6-硝基苯甲酰胺;

和它们的农业上接受的互变异构体和酸或碱加成盐。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 化合物(II)选自福美铁、锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、代森联、代森钠、福美镍、甲基代森锌、代森锌和它们的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 化合物(I)是 2, 6-二氯-N-{3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基}甲基}苯甲酰胺, 化合物(II)是代森锰锌或甲基代森锌。

8. 如上述权利要求之一所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 化合物(I)/化合物(II)的比例范围为 1/200-20/1。

9. 如上述权利要求之一所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 除化合物(I)和化合物(II)外, 它们还包括农业上合适的隋性载体和任选地农业上合适的表面活性剂。

10. 如上述权利要求之一所述的杀真菌组合物, 其特征在于, 它们包含 0.00001-100%的化合物(I)和化合物(II)的组合。

11. 治疗或预防性控制植物病原真菌的方法, 其特征在于, 在植物生长或能生长的土壤、植物的叶子和/或果实或植物的种子上使用农学上有效且无植物毒性量的如权利要求 1-10 中任一项所述的杀真菌组合物。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 杀真菌组合物的量相当于 1g/ha 至 10000g/ha 的化合物(I)和化合物(II)。

基于至少一种吡啶甲基苯甲酰胺衍生物和至少一种
二硫代氨基甲酸盐衍生物的杀真菌组合物

本发明涉及杀真菌化合物的组合，它尤其用于保护作物以防真菌病害，以及施用所述组合物进行保护的相应方法。

更精确地说，本发明的主题是基于吡啶甲基苯甲酰胺和二硫代氨基甲酸盐衍生物的新型杀真菌组合物。

关于杀真菌活性，特别是作物的保护，在此技术领域中进行研究的中心问题之一是改进性能，尤其是在杀真菌活性方面以及尤其在保持这种杀真菌活性一段时间方面。

通常，用于保护植物抗真菌的杀真菌化合物具有的生态毒性必须减少到最低程度。它们在使用期间应尽可能对操作人员没有危险或毒性。

此外，有利的是杀真菌化合物具有广的活性谱。

当然，在寻找新的杀真菌化合物中不应该忽视经济因素。

不是要进行限制，本发明更特别注意保护葡萄、谷物、水果、蔬菜、苜蓿、大豆、商品菜园作物、草皮、木材和园艺作物等免受真菌的侵染。

本发明的组合物包括一种或多种具有如欧洲专利申请 EP-A-1056723 所述的杀真菌作用的吡啶甲基苯甲酰胺型化合物。这些化合物可能会防止植物病原真菌的生长和发育(例如有效治疗葡萄霜霉病，如葡萄生轴霜霉(*plasmopara viticola*))。

此专利申请 EP-A-1056723 提及到这些杀真菌活性剂与已知也产生杀真菌活性的产物结合的可能性，而没有列举其活性成分例子的名称，或者甚至其活性成分的家庭，它们能与吡啶甲基苯甲酰胺结合。

本发明的主要目的之一是解决上面提出的问题。

本发明的主要目的之一是提供可用于，尤其是被农民用于控制真菌侵染作物，特别是控制葡萄的主要真菌病害如霜霉病的新型杀真菌产品。

本发明的另一主要目的是提供一种基于吡啶甲基苯甲酰胺的新型杀真菌组合物，此组合物非常有效地抵抗对植物(包括葡萄)有害的真菌，尤其是比迄今为止已知的高层真菌剂有较长时期的活性。

本发明的另一主要目的是提供一种新型杀真菌剂，特别是在抗真菌效果和此效

果的多年永续性方面有完全的优越性能,这样能减少铺散在环境中的化学产品的剂量用于对抗作物的真菌攻击,尤其是葡萄霜霉病。

本发明的另一主要目的是提供一种新型杀真菌组合物,它更有效且有效期较长,因此剂量较低,毒性也较小。

本发明的另一主要目的是提供一种新型广谱杀真菌组合物,它多年有效且能为农民提供大量产品,这样农民就能从中找到最适合特别用途的产品。

本发明的另一主要目的是提供一种新型杀真菌组合物,它能满足旨在上述目的的技术要求,且成本价格较低,易操作,无危险。

本发明的另一主要目的是提供一种以上述目的为定义的新型杀真菌组合物,它用于预防和治疗真菌病害,例如葡萄、谷物、茄科、水果、蔬菜、苜蓿、大豆、商品菜园作物、草皮、木材或园艺作物的真菌病害。

本发明的另一主要目的是提供预防和/或治疗植物,尤其是作物,采用杀真菌组合物或结合上述目的中定义的组合物产品的杀真菌组合,对于这种治疗必需对各种各样的真菌具有高和多年效果,尽管能将剂量、毒性或成本降低到最低程度。

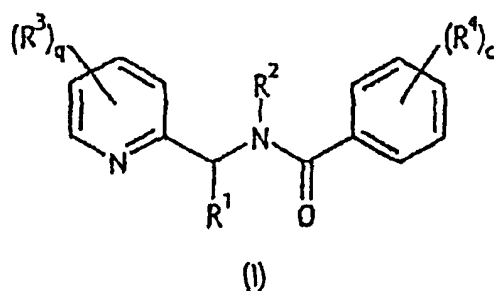
本发明的另一主要目的是提供一种试剂盒,通过治疗和/或预防和/或根除用于控制植物的植物病原真菌,特别是作物,如葡萄以满足上述目的中提出的技术要求。

本发明的另一主要目的是提高作物的产量,从农学观点看产量提高是显著的。

发明人达到的所有目的,其价值是在吡啶甲基苯甲酰胺衍生物和二硫代氨基甲酸酯类化合物之间找到了一种杀真菌组合,优选是杀真菌剂。这种组合对广谱真菌、尤其对引起病害(如葡萄霜霉病)的真菌惊人地和意外地显示很高和常年的抗真菌效果。

本发明完全或部分地满足上述目的,因此首先涉及的杀真菌组合物包括:

a) 至少一种式(I)的吡啶甲基苯甲酰胺衍生物:



其中,

- R^1 选自氢原子、任选取代的烷基和任选取代的酰基;
- R^2 选自氢原子和任选取代的烷基;
- R^3 和 R^4 相同或不同, 独立地选自卤原子、羟基、氰基、硝基、 $-SF_5$ 、三烷基甲硅烷基、任选取代的氨基、酰基和 E、OE 或 SE, 其中 E 选自烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环基, 它们中的每一个可能是任选取代的;
- c 代表 0、1、2、3、或 4;
- q 代表 0、1、2、3、或 4;

和它们的农业上可能接受的光学和/或几何异构体、互变异构体和酸或碱加成盐;

以及

b) 至少一种选自二硫代氨基甲酸盐和它们的农业上可接受的异构体和酸加成盐的化合物(II)。

除非另作说明, 在上述式(I)的化合物的定义中使用了各种基团和化学术语, 具有以下意义:

- “烷基”或“烷基-”指含有 1-6 个碳原子的直链或支链的饱和烃基;
- “链烯基”指含有 1-6 个碳原子和双键不饱和形式的直链或支链的烃基;
- “炔基”指含有 1-6 个碳原子和三键不饱和形式的直链或支链的烃基;
- “烷氧基”指烷氧基;
- “酰基”指甲酰基或烷氧羰基;
- “环烷基”指含有 3-8 个碳原子的饱和环状烃基;
- “芳基”指苯基或萘基;
- “杂环基”指含有 3-8 例如选自碳、氮、硫和氧原子和不饱和或完全或部分饱和的环基, 且不限于吡啶基、吡啶基(Pyridinyl)、喹啉基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基;

• 术语“任选取代的”指可用选自氯、溴、氟、碘、烷基、烷氧基、羟基、硝基、氨基、氰基和酰基的一个或多个基团取代的基团。

例如在专利申请 EP-A-1056723 中描述的式(I)的化合物, 其中下列是优选的: 化合物具有以下特征之一:

- R^1 和 R^2 相同或不同, 独立地选自氢原子和任选取代的烷基;
- R^3 和 R^4 相同或不同, 独立地选自卤原子、羟基、硝基和任选取代的氨基、酰

基和 E、OE 或 SE 基，其中，E 选自烷基、环烷基、苯基和杂环基，它们中的每一个可能是任选取代的；

- c 代表 0、1、2、或 3；
- q 代表 0、1、2、或 3；

和它们的农业上可能接受的光学和/或几何异构体、互变异构体和酸或碱加成盐。

在式(I)的化合物中，下列也是优选的：

至少具有以下特征之一的化合物：

- R¹ 和 R² 相同或不同，独立地选自氢原子和甲基或乙基；
- R³ 和 R⁴ 相同或不同，独立地选自卤原子、硝基、任选取代的氨基和烷基、环烷基、苯基或杂环基，它们中的每一个可能是任选取代的；

- c 代表 1 或 2；
- q 代表 1 或 2；

和它们的农业上可能接受的光学和/或几何异构体、互变构体和具有酸或大碱的加成盐。

更具体的是，式(I)的化合物是具有以下特征的产物：

- R¹ 和 R² 各代表氢原子；
- R³ 和 R⁴ 相同或不同，独立地选自卤原子、硝基、烷基和三氟甲基；
- c 和 q 各自独立地代表 2；

和它们的农业上可能接受的互变异构体和酸或碱加成盐。

通过实施例，下列式(I)的化合物是本发明中最优选的：

- 化合物(Ia)是 2, 6-二氯-N-[[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基]-苯甲酰胺；
- 化合物(Ib)是 N-[[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基]-2-氟-6-硝基苯甲酰胺；
- 化合物(Ic)是 N-[[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]甲基]-2-甲基-6-硝基苯甲酰胺；

和它们的农业上可能接受的互变异构体和酸或碱加成盐。

化合物(II)是优选已知具有杀真菌活性的二硫代氨基甲酸盐，和它们的农业上可接受的异构体及酸加成盐。

更优选的是，抗真菌的二硫代氨基甲酸盐(II)选自：福美铁、锰铜混剂、代森

锰、化森联、代森钠、福美镍、甲基代森锌、代森锌和它们的混合物。

有利地，本发明的组合物包含：

与代森锰锌或甲基代森锌结合的化合物(Ia)和/或化合物(Ib)和/或化合物(Ic)。

本发明优选的组合物包含具有代森锰锌或甲基代森锌的化合物(Ia)，以及化合物(Ia)和代森锰锌或甲基代森锌的可能互变异构体和酸或碱加成盐，只要这些等同物是农业上可接受的。

根据本发明，化合物(I)与化合物(II)的杀真菌组合具体是代森锰锌或甲基代森锌，使它有可能在治疗和/或预防性治疗作物的主要病害方面显著地改进抗真菌活性的持续性，尤其包括由霜霉科(Peronosporaceae)真菌引起的病害，具体是葡萄生单轴霉(葡萄霜霉病)、霍尔斯单轴霉(*Plasmopara halstei*) (向日葵霉病)、假霜霉属(*Pseudoperonospora*) (尤其是古巴假霜霉(*Pseudoperonospora cubensis*) (葫芦霉病)和律草假霜霉(*Pseudoperonospora humuli*) (啤酒花霜霉病))、莴苣盘梗霉(*Bremia lactucae*) (莴苣霉病)、烟草色霜霉(*Peronospora tabacinae*) (烟草霜霉病)、实腐霜霉(*Peronospora destructor*) (洋葱霜霉病)、寄生霜霉(*Peronospora parasitica*) (甘蓝霜霉病)、被粉粒霜霉(*Peronospora farinosa*) (菊苣霜霉病和甜菜根霜霉病)。

此组合尤其有根除剂特性，该特性优于那些单用产品的特性。

从重量观点看，应按照本发明指定的化合物(I)/化合物(II)比例范围通常为1/500-30/1，优选为1/200-20/1，更优选为1/10-10/1。

化合物(I)/化合物(II)比例是按这两种化合物的重量比例确定的。同样应用于两种化合物的任何比例，这是在本文中后来测定的，因为没有清楚地给出不同于此比例的定义。

根据本发明另一方面，在本发明的中，可有利地选择化合物(I)/化合物(II)的比例，以产生一种协同作用。术语“协同作用”应理解为尤其是指 Colby 在题为“除草剂的协同和拮抗作用的计算”一文中所定义的，参见 Weeds, (1967), 15, 20-22 页。

文章提到公式：

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

其中，E 代表两种杀真菌剂从规定剂量组合(例如分别等于 x 和 y)抑制病害的

预期百分率, x 是观察到化合物(I)以规定剂量(等于 x)抑制病害的百分率, y 是观察到化合物(II)以规定剂量(等于 y)抑制病害的百分率。当观察到组合的抑制百分率大于 E 时有协同作用。

术语“协同作用”还指应用 Tammes 方法所定义的作用, 参见“等效域—农药中协同作用的图解表示(Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides)”, Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), 73-80 页。

上述化合物(I)/化合物(II)比例范围不以任何方式限制本发明的范围, 但作为一种指南来源, 本领域熟练技术人员完全能进行补充的试验以找到这两种化合物剂量比例的其它值, 尤其是观察到协同作用。

有利地, 选择化合物(I)/化合物(II)比例以产生协同作用。

通常, 本发明的组合物包含的活性化合物在 0.0001 和 100%之间, 优选在 0.001 和 80%之间, 不管这些化合物是组合, 还是它们是否以分别使用的两种活性成分的形式。

应清楚理解的是, 根据它们预期的用途, 所述杀真菌组合物可含有单一化合物(I)或多于这一种化合物和/或单一化合物(II)或多于这一种化合物, 以及一种或多种其它杀真菌、除草、杀虫和/或植物生长调节化合物。

因此, 本发明的杀真菌组合物还可包括例如一种或多种其它杀真菌活性成分, 这些活性成分选自噁二唑素-S-甲基、腈嘧菌酯、苯霜灵、苯菌灵、杀福瘟素 S、糠菌唑、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、氯环丙酰胺、百菌清、基于铜和铜衍生物的杀真菌组合物如氢氧化铜和氯化铜、氰霜唑、cyflufenamid、清菌脲、环唑醇、环丙嘧啶、氯硝胺、双氯氰菌胺、乙霉威、噁醚唑、氟嘧菌胺、烯酰吗啉、dimoxystrobin、烯唑醇、discostrobin、吗菌灵、多果定、克瘟散、氧菌唑、噁唑菌胺、乙菌定、异嘧菌醇、腈苯唑、环酰菌胺、氰菌胺、拌种咯、苯锈啉、丁苯吗啉、嘧菌脲、氟啶胺、氟噁菌、氟联苯菌、啞唑菌酮、氟硅、胺、氟酰胺、粉唑醇、严菌丹、呋氨丙灵、呋吡唑灵、双胍辛乙酸盐、己唑醇、土菌清、烯菌灵、异稻瘟净、异丙定、稻瘟灵、春日霉素、乙胺菌、mefenoxam、mepanipyrim、甲霜灵及其对映体形式如精甲霜灵、环戊唑菌、代森联一锌、驻氨苯酰胺、metrafenone、nicobifen、噁霜灵、噁咪唑、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、亚磷酸及其衍生物如藻菌灵、四氯苯酞、picoxystrobin、噁菌灵、丙氯灵、杀菌利、百维灵、丙环唑、pyraclostrobin、二甲菌胺、咯嗪酮、啞氧灵、硅噁菌胺、硅氟唑、螺噁茂胺、Sup-190、戊唑醇、氟醚唑、涕必灵、溴氟唑菌、托布津如托布津一甲基、福美双、tiadinil、

三唑酮、唑菌醇、三环唑、克啉菌、肟菌脂、戊叉唑菌、valinamide 衍生物如异丙菌胺、烯菌酮和苯酰菌胺。

除这些附加的活性剂外，本发明的杀真菌组合物还含有任何其它赋形剂和/或助剂用于植物保护制剂，例如农业上合适的隋性载体和任选地农业上合适的表面活性剂。

至于本发明组合物的形式，应指出的是它们对于大的制剂是合适的。因此有可能使用这些组合物作为气雾剂、毒饵(即可使用的)，制备饵的浓缩物，贮存毒饵，微囊悬浮剂，汽雾剂，粉剂，可乳化浓缩物，水/水型乳剂，油/反向型乳剂，包囊粒剂，细粒剂，种子处理用悬浮剂，压缩气体，产生气体的产品，谷粒毒饵，粒状毒饵，颗粒剂，热雾剂，大粒剂，微粒剂，油可分散性粉剂，油可混悬浮剂，油剂，糊剂，棒剂，片状毒饵，干拌种剂，碎屑毒饵，农药包衣的种子，烟蜡，发烟筒，烟剂，发烟丸，发烟棒，发烟片，发烟罐，可溶性液剂，可溶性粉剂，种子处理用溶液，悬浮剂(二可流动浓缩液)，追踪粉剂，超低量液剂，超低量悬浮剂，熏蒸剂，水分散粒剂或片剂，湿拌种剂，水溶性颗粒剂成片剂，种子处理用水溶性粉剂，可湿性粉剂。

这些组合物不仅包括准备通过一种合适的装置如喷雾装置用于待处理作物的组合物，而且在用于作物之前必须对商业的浓缩组合物稀释。

通常使用以下描述的组合物用于生长中的植物或作物生长的部位，或者用于种子的涂布或涂膜。

本发明的组合物适用于植被，特别是被植物病原真菌侵染或可能侵染的叶子。应用本发明物或组合物的另一方法是在灌溉水中加含加性成分的制剂。这种灌溉可使用喷洒器。

就实际使用而言，本发明的组合物可单独使用，也可有利地用于含有一种或其它活性成分的制剂，或者与一种或多种其它可相容的组分组合或结合在一起，例如这些组分是固体或液体充填剂或燃释剂、佐剂、表面活性剂或同物，它们适合于所需的用途，且在农业中使用是可接受的。在这方面已知任何类型的制剂都适合在所有类型的栽植或作物上应用。可以用这方面已知的任何形式制备的这些制剂也构成本发明的一部分。

制剂还可含有其它类型的万分，如保护性胶体、粘合剂、增稠剂、触变剂、渗透剂、喷雾用油、稳定剂、防腐剂(尤其是防霉剂)、螯合剂等，以及其它已知的具有杀虫性质的活性成分(特别是杀真菌、杀昆虫、杀螨虫或杀絨虫性质)或者具有调

节植物生长的性质。更一般地说,用于本发明的化合物可以与相应于常规制剂技术的任何固体或液体添加剂结合。

在本说明书中,术语“充填剂”指有机或无机、天然或合成的组分,例如它们与活性成分结合有利于在植物、种子或土壤上应用。因此,这种充填剂通常是惰性的,且必须是可接受的(例如对于农学用途是可接受的,尤其是用于处理植物)。

充填剂可以是固体,例如粘土、天然或合成的硅酸盐、二氧化硅、树脂、蜡、固体化肥(如铵盐)、天然的土壤矿物质如高岭土、粘土、滑石、石灰、石英、硅镁土、蒙脱土、膨润土或硅藻土,或者合成的矿物质如二氧化硅、矾土或硅酸盐,特别是硅酸铝或硅酸镁。适合于颗粒的固体充填剂如下:天然岩石、碎岩石或碾碎岩石如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石;无机或有机粉的合成颗粒;有机材料的颗粒如锯屑、椰子壳、玉米穗或玉米苞,或者烟草基、硅藻土、磷酸三钙、焦粉或吸附剂炭黑;水溶性聚合物、树脂、蜡;或者固体化肥。如需要的话,这种组合物可含有一种或多种相容剂如湿润剂、分散剂、乳化剂或着色剂,当它们是固体时还可用作稀释剂。

充填剂也可以是液,例如水、乙醇,特别是丁醇或乙二醇,以及它们的乙醚或酯,特别是甲基乙二醇乙酸盐;酮,特别是丙酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或异佛尔酮;石油馏分如链烷烃或芳烃,特别是二甲苯或烷基萘;矿物油或植物油;脂族含氯烃,特别是三氯乙烷或二氯甲烷;言辞含氯烃,特别是氯苯;水溶性或高极性溶剂如二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-N-二甲基-乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮;N-辛基吡咯烷酮,液化气或其它同类物,不论它们单独使用,还是作为一种混合物。

表面活性剂可以是离子或非离子类型的乳化剂、分散剂或湿润剂或这些表面活性剂的混合物。在使用的表面活性剂中,例如聚丙烯酸盐类、木素磺化酸盐类、苯酚磺酸盐类或萘磺酸盐类、环氧乙烷与脂肪醇或脂肪酸或脂肪族酯或脂肪族胺的缩聚物、取化的酚类(特别是烷基酚或芳基酚)、磺基琥珀酸的酯-盐类、牛磺酸衍生物(特别是烷基中磺酸)、醇的磷酸酯或环氧乙烷与酚类的缩聚物的磷酸酯、具有多元醇的脂肪酸酯,或者上述化合物的硫酸盐、磺酸盐或磷酸盐官能衍生物。当活性成分和/或惰性充填剂不溶或略微溶于水时,且使用的所述组合物的充填剂是水时,至少一种表面活性剂的存在通常是必需的。

本发明的制剂还可含有其它的添加剂如粘合剂或着色剂。粘合剂如羧甲基纤维素,或者呈粉末、颗粒或基质形式的天然或合聚合物如阿拉伯胶、乳胶、聚乙烯

吡咯烷酮、聚乙烯醇或聚乙酸乙烯酯、天然磷脂如脑磷脂或卵磷脂，或者可在制剂中使用合成磷脂。可能使用着色剂如无机色素，例如氧化铁、二氧化钛、普鲁士蓝；有机着色材料如茜素、偶氮或金属酞菁型；或者痕量元素如铁、镁、硼、铜、钴、钼或锌盐。

用于控制作物的植物病原真菌的含本发明组合物的制剂还可含有稳定剂、其它杀真菌剂、杀虫剂、杀螨虫剂、杀线虫剂、抗蠕虫剂或抗球虫剂、杀菌剂、引诱剂或驱除剂、除臭剂、调味剂或着色剂。

可选择这些用于改进强度、持续性、安全性和对作物的植物病原真菌作用普的目的，或者制备能在处理区域中取得其它有用功能的组合物。

对于叶的应用，选择表面活性剂对确保活性成分的良好生物利用率是至关重要的；因此优选使用表面活性剂与亲水特性(HLB>10)组合和表面活性剂与亲脂特性(HLB<5)的组合。例如，在法国专利申请号 0004015 中描述了这种表面活性剂的组合。

关于化合物(I)的制备参见欧洲专利申请 EP-A-1056723。关于化合物(II)的生产参见书《电子农药手册》(The Electronic Pesticide Manual)，版本 1.0，英国作物保护委员会，Clive Tomlin 编著。

根据这些目的，本发明涉及通过治病、预防或根除来控制作物植物病原真菌的方法，其特征在于如上述定义的杀真菌组合物的有效(农学上有效)和无毒性的量应用于植物生长或能生长的土壤，叶子和/或植物的果实或植物的种子。

在此方法中，使用的组合物是预先混合两种活性化合物(I)和(II)制备的。

通过治疗、预防或根除来控制作物的植物病原真菌的方可有以下变化：

- 使用如上述定义的至少一种化合物(I)和至少一种化合物(II)的组合；
- 在植物生长或能生长的土壤、叶子和/或植物的果实或植物的种子上同时，单独或相继地使用有效(农学上有效)和无植物毒性量的化合物(I)和化合物(II)。

这种变化与新鲜制备的杀真菌组合物相符合。

也有可能同时，连续或单独地使用，以产生组合物的共轭(I)/(II)作用，组合物各含有两种活性成分(I)或(II)中的一种。

优选地，本发明的杀真菌组合物通常含有化合物(I)和化合物(II)的 0.5-95% 组合。这可以是浓缩的组合物，即结合化合物(I)和化合物(II)的商业产品。这也可以是准备用于待处理作物的稀释组合物。在后一种情况下，可采用含化合物(I)和化合物(II)的商业浓缩组合物(这种混合物称为调合制剂)或者采用各含化合物

(I)和化合物(II)的两种商业浓缩组合物的桶混制剂用水稀释。

使用本发明的杀真菌组合物对作物的植物病原病害进行处理,例如对作用的气生部分或作物生长和土壤应用或施用有效和无植物毒性量的上述杀真菌组合物或组合,所述作物已受到或能受到植物病原性病害如霜霉病、白粉病、褐锈病或颖枯病(*Septoria*)的侵染。也应理解表述“作物的处理”是指作物的生殖性产物的处理如种子或块茎。

在特定条件下,例如根据振欲处理的植物病原真菌的特性,较低剂量可提供合适的保护。相反,某些气候条件,抗性或其它因素需要较高剂量的活性成分。

本发明中使用的组合的有效工作剂量可以宽比例内改变,尤其取决于待消除的植物病原真菌的特性或植物被这些真菌侵染的程度。

最佳剂量一般取决于几种因素,例如取决于待处理的植物病原真菌的类型,取决于侵染植物的发育类型或水平,取决于植被的密度,或者取决于使用的方法。更优选地,活性成分(I)和(II)的有效剂量为约7g/ha和约10000g/ha之间。

无需限制,例如用本发明的杀真菌组合物或组合处理的作物是谷物,但这可以是葡萄、蔬菜、水果、苜蓿、大豆、商品菜园作物、草皮、木材或园艺作物。

可用这种方法控制的作物的植物病原真菌选自:

- 卵菌纲(oomycetes);

- 霜霉科,尤其是葡萄生单轴霉(葡萄霜霉病)、霍尔斯单轴霉(向日葵霉病)、假霜霉属(尤其是古巴假霜霉(葫芦霉病)和律草假霜霉(啤酒花霜霉病))、莴苣盘梗霉(莴苣霉病)、烟草色霜霉(烟草霜霉病)、实腐霜霉(洋葱霜霉病)、寄生霜霉(甘蓝霜霉病)、被粉粒霜霉(菊苣霜霉病和甜菜根霜霉病);

- 疫霉属(*Phytophthora*)如菜豆疫霉(*Phytophthora phaseoli*)、柑桔褐腐疫霉(*Phytophthora citrophthora*)、辣椒疫霉(*Phytophthora capsici*)、恶疫霉(*Phytophthora cactorum*)、棕榈疫霉(*Phytophthora palmivora*)、樟疫霉(*Phytophthora cinnamoni*)、大雄疫霉(*Phytophthora megasperma*)、寄生疫霉(*Phytophthora parastice*)、草莓疫霉(*Phytophthora fragariae*)、隐地疫霉(*Phytophthora cryptogea*)、葱疫霉(*Phytophthora porri*)、烟草疫霉(*Phytophthora nicotianae*)、致疫疫霉(*Phytophthora infestans*) (茄科霉病,尤其是马铃薯或番茄晚疫病);

- 半知菌类(adelomycetes)(子囊菌);

- 链格孢属(*Alternaria*),如茄链格孢(*Alternaria solani*) (茄科的早疫病,

尤其是番茄和马铃薯的早疫病)；

-球座菌属(*Guignardia*)尤其是葡萄球座菌(*Guignardia bidwelli*) (葡萄黑腐病)；

-黑星菌属(*Venturia*)如苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*)、梨黑星菌(*Venturia piria*) (苹果或梨疮痂病)；

-粉孢属(*Oidium*)如葡萄白粉病(葡萄钩丝壳(*Uncinula necator*))；豆科作物的白粉病如蓼白粉菌(*Erysiphe polygoni*) (十字科植物白粉病)；鞑靼内丝白粉菌(*Levillula taurica*)，二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)，苍耳单丝壳(*Sphaerotheca fuliginea*) (葫芦白粉病、菊科植物白粉病和番茄白粉病)；普生白粉菌(*Erysiphe communis*) (甜菜根和甘蓝白粉病)；豌豆白粉病(*Erysiphe pisi*) (豌豆和苜蓿白粉病)；多主白粉菌(*Erysiphe polyphaga*) (菜豆和黄瓜白粉病)；伞形科白粉菌(*Erysiphe umbelliferarum*) (伞形植物白粉病，尤其是胡萝卜)；律草单丝壳(*Sphaerotheca humuli*) (啤酒花霉病)；小麦和大麦白粉病(禾白粉菌小麦专化型(*Erysiphe graminis forma specie tritici*)和禾白粉菌大麦专化型)。

-外囊菌属(*Taphrina*)如畸型外囊菌(*Taphrina deformans*) (桃缩叶病)，

-壳针孢属如颖枯壳针孢(*Septoria nodorum*)或小麦壳针孢(*Septoria tritici*) (谷类植物壳针孢病)。

-核盘菌属(*Sclerotinia*)如核盘菌(*Sclerotinia sclerotinium*)，

-假尾孢属(*Pseudocercospora*)如蔓毛壳假尾孢(*Pseudocercospora herpotrichoides*) (谷类植物轮纹病)。

-灰葡萄孢属(*Botryti cinerea*) (葡萄、蔬菜和商业菜园作物、豌豆等)，

-葡萄生拟茎点霉(*Phomopsis viticola*) (葡萄脱皮病)，

-核孢属(*Pyrenospora*)，

-长蠕孢属(*Helminthosporium*)如小麦匍匐生根长蠕孢(*Helminthosporium tritici repentis*) (小麦黄叶斑病)或大麦网斑长蠕孢(*Helminthosporium teres*) (大麦黄叶斑病)，

-德氏霉属(*Drechslera*)或核腔菌属(*Pyrenophora*)，

•担子菌纲(*basidiomycetes*)；

-柄锈菌属(*Puccinia*)如隐匿锈菌(*Puccinia recondita*)或鸭茅条形柄锈菌(*Puccinia striiformis*) (小麦锈病)、小麦柄锈菌(*Puccinia triticina*)、大麦柄锈菌(*Puccinia hordei*)；

-丝核菌属(*Rhizoctonia*), 如立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*)。

除它们在本发明核心中的杀真菌活性外, 上述定义的组合或组合中对细菌和病毒有生物杀伤剂作用, 如:

- 火疫病, 解淀粉欧文氏菌(*Erwinia amylovora*);
- 野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*) (核果树细菌性条纹病);
- 丁香假单胞菌(*Pseudomonas syringae*) (梨花凋萎病);
- 稻和谷类植物的细菌病;
- 稻、蔬菜和谷类作物上存在的病毒。

在本发明中设想的作物优选是葡萄、谷类作物(小麦、大麦、玉米、稻)和蔬菜作物)和蔬菜作物(菜豆、洋葱、葫芦、甘蓝、马铃薯、茄甜椒、菠菜、豌豆、莴苣、芹菜、菊苣)、水果作物(草莓植株、树莓植株)、树作物(苹果树、梨树桃树、人参、柠檬树、椰子树、山核桃树、胡桃树、橡胶树、橄榄树、杨树、香蕉树)、向日葵、甜菜根、烟草、啤酒花和观赏植物。

不再以靶向的真菌或细菌为基础, 而是以靶向作物为基础进行分类的说明如下:

-葡萄:霜霉病(葡萄生单轴霉)、白粉病(葡萄钩丝壳)、灰霉病(灰葡萄孢)、脱皮病(葡萄生拟茎点霉)和黑腐病(葡萄球座菌),

-凋萎病(致病疫霉)、黑斑病(茄链格孢)和灰霉病(灰葡萄孢),

-蔬菜作物:霜霉病(霜霉属、莴苣盘梗霉、假霜霉属), 黑斑病(链格孢属), 菌核病(核盘菌属), 灰霉病(灰葡萄孢), 基病或根腐病(丝核菌属), 白粉病(白粉菌属、苍耳单丝壳),

-树木栽培:疮痂病(苹果黑星菌、梨黑星菌), 细菌病(解淀粉欧文氏菌、野油菜黄单胞菌、丁香假单胞菌)、白粉病(苹果白粉病)和核腐病(仁果丛梗孢(*Monilia fructigena*)),

-柑桔:疮痂病(柑桔痂囊腔菌(*Elsinoe fawcetti*)), 沙皮病(柑桔拟茎点霉)和疫霉属病害,

-小麦, 至于控制下列种子病害:枯萎病(*Fusarium diseases*) (雪腐微座孢(*Microdochium nivale*)和粉红镰孢(*Fusarium roseum*)), 黑粉病(小麦网腥黑粉菌(*Tilletia caries*)、小麦矮腥黑粉菌(*Tilletia cotroverse*)或印度腥黑粉菌(*Tilletia indica*)), 颖枯病(颖枯壳针孢)。

-小麦, 关于控制下列植物气生部分的病害:轮纹病(蔓毛壳假尾孢

(*Pseudocercospora herpotrichoides*)), 麦类全蚀病(禾顶囊壳(*Gaeumannomyces graminis*)), 根的枯萎病(大刀镰孢、禾本科镰孢), 丝核菌病(谷丝核菌), 白粉病(禾白粉菌小麦式样种), 锈病(条形柄锈菌和小麦隐匿柄锈菌), 颖枯病(小麦壳针孢和颖枯壳针孢)及小麦黄斑病(小麦长蠕孢),

-小麦和大麦, 关于控制细菌性病和病毒性病, 如大麦黄花叶病,

-大麦, 关于控制下列种子病害: 黄叶斑病(麦类核腔菌(*Pyrenophora graminea*))、离蠕孢属(*Bipolaris*)、圆核腔菌(*Pyrenophora teres*)和禾旋孢腔菌(*Cochliobolus sativus*))、散黑粉病(裸黑粉菌(*Ustilago nuda*))和枯萎病(雪腐微座孢和粉红镰孢),

-大麦, 关于控制下列植物气生部分的病害: 轮纹病(蔓毛壳假尾孢), 黄叶斑病(圆核腔菌和禾旋孢腔菌), 白粉病(禾白粉菌大麦式样种), 萎叶锈病(大麦柄锈菌)和叶斑病(黑麦喙孢(*Rhynchosporium secalis*)));

-马铃薯, 关于控制块茎病害(尤其是茄长蠕孢、晚香玉茎点霉(*Phoma tuberosa*))、茄丝核菌、茄镰孢)和某些病毒病(病毒 Y);

-棉花, 关于控制下列从种子得到的植株病害: 猝倒病和颈腐病(茄丝核菌镰尖镰孢), 根黑腐病(根串珠霉(*Thielaviopsis basicola*)),

-豌豆, 关于控制下列种子病害: 炭疽病(豌豆壳二孢(*Ascochyta pisi*))、豌豆球腔菌(*Mycosphaerella pinodes*)), 枯萎病(尖镰孢), 灰霉病(灰葡萄孢)、锈病(豌豆单胞锈菌(*Uromyces pisi*)),

-芸苔植物, 关于控制下列种子病害: 黑胫茎点霉(*Phoma lingam*)和芸苔链格孢(*Alternaria brassica*)), 灰霉病(灰葡萄孢)和菌核病(核盘菌),

-玉米, 关于控制下列种子病害: (根霉属、青霉属、木霉属、曲霉属和膝仓赤霉), 黄叶斑病(离蠕孢), 枯萎病(尖镰孢),

-稻; 基腐病和根腐病(丝核菌属),

-亚麻, 关于控制种子病害: 亚麻生链格孢(*Alternaria linicola*),

-香蕉: 褐斑病(球腔菌(*Mycosphaerella figiensis*)),

-草皮: 锈病、白粉病、黄叶斑病、terruric 病(雪腐微座孢、腐霉属(*Pythium*))、立枯丝核菌、结委草核盘菌(*Sclerotinia homeocarpa*)),

-林树, 关于控制猝倒病(尖镰孢、立枯丝核菌)。

非常有利地, 本发明控制植物病害的方法对葡萄病害: 霜霉病(葡萄生单轴霉), 白粉病(葡萄钩丝壳), 灰霉病(灰葡萄孢), 脱皮病(葡萄生拟茎点霉)和黑腐病(葡

萄球座菌)以及对蔬菜作物病害显示极好的结果。

就本文的目的而言,“应用于待处理的植物”是指通过各种处理方法使用本发明的杀真菌组合物,例如:

- 将包含所述组合物之一的液体喷洒在所述植物的气生部分;
- 将颗粒剂或粉剂撒入土壤中,喷在所述植物的周围,及在树木喷或涂抹的情况下,
- 用包含所述组合物之一的植保混合液涂布或涂膜所述植物的种子。

将液体喷洒在待处理作物的气生部分是优选的处理方法。

本发明的主题包含化合物(I)和化合物(II)的一种产品作为组合制剂、单独或相继地用于控制一个部位上作物的植物病原真菌。

本发明的另一目的是与使用控制、治疗或预防作物的植物病原真菌的试剂盒之前立即制备本发明组合物的方式相联系,其性在于它包含上述定义的至少一种化合物(I)和至少一种化合物(II),供组合或者同时、单独或相继地用于控制一个部位上作物的植物病原真菌。

因此,用户在一个包装中可找到制备杀真菌制剂的所有成分,用户希望将这些制剂应用于作物。这些成分特别包含活性剂(I)和(II),它们以单独包装提供,例如以粉末形式或以浓缩到较大或较小程度的液体形式。用户容易以规定的剂量混合,且加液体如水的数量,必需得到一种即可使用的制剂,且可应用于作物。

一种同时、单独、交替或相继使用至少一种杀真菌化合物(I)和一种杀真菌化合物(II)的产品是最合适的。

不言而喻,可以设想本发明组合物和方法的不同变化构成本发明的整体部分;此外所述不同变化可能相互结合或联合,既不背离所述发明的精神,也不背离所述发明的范围。

同样地,刚才描述的本发明的不同方面可以相互结合或联合,既不背离所述发明的精神,也不背离所述发明的范围。

以下实施例仅是为了说明本发明而列举的,不以任何方式限制本发明。

实施例

打算说明本发明的组合物对葡萄病害的效果,特别是结合具有化学名 2,6-二氯-N-[[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]-甲基]苯甲酰胺的化合物(Ia)和化合物(II)(系制剂 85 WP 形式的代森锰锌)的组合。

1-条件和目的

试验是对葡萄生单轴霉侵染的葡萄进行 24 小时的治疗性测试。

2-材料和方法

方案:葡萄(谐同时品种)植株在塑料罐中的沙土上生长,每罐一植株。用从侵染的种子得到的葡萄生单轴霉孢囊的水悬浮液喷雾接种两周令植株(6-7 片叶子阶段)。孢囊浓度约 100 000 单位/毫升。

侵染后,单用化合物(I)和单用化合物(II),以及用化合物(I)和化合物(II)的混合液喷雾对接种的植株进行治疗性处理。在所有情况,以 500 公升/公顷的剂量应用。

研究的化合物(I)/化合物(II)的比例在表 1 中详述。

侵染和治疗性处理后,覆盖植株并置于 20℃放置 6 天。然后按 1 比 10 的比例评估侵染,0 表示没有侵染,10 表示侵染水平为 100%。

参照未处理的植株计算每次处理控制病害的百分率(效果:见以下),且采用 Colby 公式计算预期的结果(见以下)。

实际结果和预期结果之间的差异用来确定本发明的两种杀真菌组合物之间的协同作用。

采用下列 Abbott 公式计算处理的效果:

$$\text{效力} = \frac{(\text{未处理的}) - \text{处理的}}{\text{未处理的}} \times 100$$

采用 Colby 模式进行结果的分析:

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

其中, E 代表两种杀真菌剂以规定剂量(例如分别等于 x 和 y)抑制病害的预期百分率, x 是观察到化合物(I)以规定剂量(等于 x)制病害的百分率, y 是观察到化合物(II)以规定剂量(等于 y)抑制病害的百分率。当观察到组合的抑制百比率大于 E 时有协同作用。

结果:

表 1

处理 1	水平 (ppm)	处理 2	水平 (ppm)	效果 (%)	得到 的 结果	协同 作用 (%)
化合物 (Ia)	5	/	/	65.7	/	/
	1	/	/	58.2	/	/
	0.1	/	/	11.9	/	/
代森锰 锌	25	/	/	17.2	/	/
	10	/	/	5.2	/	/
	1	/	/	23.1	/	/
化合物 (Ia)	5	代森 锰锌	25	84.0	71.6	+12.4
	5		1	76.9	73.9	+3
	0.1		10	32.8	16.5	+16.3

本发明的组合物饮食化合物(Ia)和代森锰锌作为化合物(II)，(I)/(II)之比为 1/5:1/100 显示明显的协同作用。