(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108077275 B
(45)授权公告日 2021.04.30

(21)申请号 201810054954.9

(22)申请日 2011.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108077275 A

(43)申请公布日 2018.05.29

(30)优先权数据
10188713.1 2010.10.25 EP
10190017.3 2010.11.04 EP

(62)分案原申请数据
201180051350.5 2011.09.30

(73)专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森

(72)发明人 贝恩德·库普 马丁·库格勒
托马斯·耶切 约翰内斯·考伦
坦贾·格哈茨

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.
A01N 43/56(2006.01)
A01N 47/12(2006.01)
A01N 43/80(2006.01)
A01N 33/04(2006.01)
A01N 33/12(2006.01)
A01N 59/14(2006.01)
A01N 31/08(2006.01)
A01P 3/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1466418 A,2004.01.07
CN 1060486 A,1992.04.22
肖景波.四水八硼酸钠的发展现状及展望.《河南化工》.2008,第25卷(第12期),第10-11、46页.

审查员 梁艳辉

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

杀真菌剂戊苯吡菌胺混合物

(57)摘要

本发明涉及杀真菌剂戊苯吡菌胺混合物。本发明具体涉及包括戊苯吡菌胺的混合物,涉及这些混合物用于保护工业材料的用途并且涉及一种用于使用该戊苯吡菌胺混合物处理工业材料的方法。

CN 108077275 B

1.组合物,包括

a)戊苯吡菌胺以及其盐

以及

b)至少一种选自下组的化合物

硼化合物类,其是选自由以下各项组成的组的无机硼化合物:硼酸钠、硼酸和氧化硼;

并且戊苯吡菌胺与化合物b)的重量比为50:1到1:50。

2.根据权利要求1所述的组合物用于保护工业材料对抗微生物的攻击和/或破坏的用途。

3.根据权利要求2所述的用途,其特征在于该工业材料是木材、一种木料产品或一种木材-塑料复合材料。

4.根据权利要求3所述的用途,用于保护木材、一种木料产品或一种木材/塑料复合材料对抗破坏木材的担子菌类。

5.根据权利要求4所述的用途,其中,所述破坏木材的担子菌类是无隔担子菌类。

6.根据权利要求4所述的用途,用于保护木材、一种木料产品或一种木材/塑料复合材料对抗破坏木材的担子菌类,其特征在于该破坏木材的担子菌类是粘褶菌属、粉孢革菌属、革盖菌属、韧革菌属或卧孔菌属的物种。

7.工业材料,包括

a)戊苯吡菌胺以及其盐

以及

b)至少一种选自下组的化合物

硼化合物类,其是选自由以下各项组成的组的无机硼化合物:硼酸钠、硼酸和氧化硼;

并且戊苯吡菌胺与化合物b)的重量比为50:1到1:50。

8.根据权利要求7所述的工业材料,其中,所述工业材料是木材、一种木料产品或一种木材-塑料复合材料。

9.用于保护工业材料对抗微生物攻击和/或破坏的方法,其特征在于允许至少一种组合物在该微生物或其栖息地上起作用,该组合物包括:

a)戊苯吡菌胺以及其盐

以及

b)至少一种选自下组的化合物

硼化合物类,其是选自由以下各项组成的组的无机硼化合物:硼酸钠、硼酸和氧化硼;

并且戊苯吡菌胺与化合物b)的重量比为50:1到1:50。

10.根据权利要求1所述的组合物,其特征在于戊苯吡菌胺与化合物b)的重量比为20:1到1:20。

杀真菌剂戊苯吡菌胺混合物

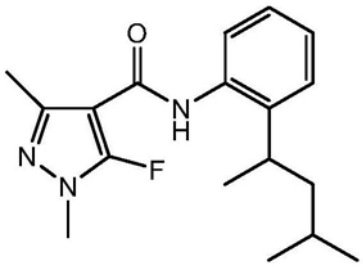
[0001] 本申请是申请日为2011年9月30日、分案申请提交日为2015年08月27日的题为“杀真菌剂戊苯吡菌胺混合物”的中国专利申请号201510536659.3的分案申请。中国专利申请号201510536659.3的专利申请是申请日为2011年9月30日的题为“杀真菌剂戊苯吡菌胺混合物”的中国专利申请号201180051350.5的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包括戊苯吡菌胺的混合物，涉及所述混合物用于保护工业材料的用途并且涉及一种使用该戊苯吡菌胺混合物处理工业材料的方法。

背景技术

[0003] 戊苯吡菌胺(N-(2-[1,3-二甲基丁基苯基]-5-氟-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺)是式(I)的一种吡唑基甲酰苯胺。另外，戊苯吡菌胺是一种杀真菌剂。

[0004] 

(I)

[0005] 吡唑基甲酰苯胺是特定的羧酰胺，并且从WO 03/010149已知用于在作物保护中和材料保护中控制不想要的微生物。WO 03/010149在另外的吡唑基甲酰苯胺的清单中提到了戊苯吡菌胺，并且在一个实例中显示了戊苯吡菌胺作为作物保护剂的作用。具有戊苯吡菌胺的特定混合物还未进行说明。

[0006] WO 2006/114212披露了羧酰胺与已知的杀虫活性化合物的活性化合物组合，用于控制不想要的动物害虫和同样不想要的植物病原性真菌。还描述了戊苯吡菌胺和杀虫剂的混合物。

[0007] 另外的戊苯吡菌胺与杀虫剂的活性化合物组合从WO 2009/098225 A2中已知。

[0008] 从WO 2005/041653获知了协同杀真菌活性化合物组合，包括羧酰胺与多种多样的不同混合配对物。这里，戊苯吡菌胺除其他之外也作为混合配对物被提到。所描述的这些协同杀真菌活性化合物组合的用途是控制植物病原性真菌。

[0009] 此外，从WO2009/098218和WO2009/090181获知了使用羧酰胺用于作物保护和材料保护。

[0010] WO 2005/058839披露了各种各样不同的杀真菌剂、杀细菌剂以及杀虫剂，它们可以任选地与一种光学活性的甲酰胺(例如一种戊苯吡菌胺的对映异构体)一起使用，用于在作物保护和工业材料保护中控制不想要的微生物。没有提及混合物的特定实例。一个实例示出了使用光学活性的戊苯吡菌胺对映异构体用于作物保护。

[0011] 从WO 2007/110173和WO 2008/014955获知了另外的活性化合物组合，其可能除其

他之外包括戊苯吡菌胺。

[0012] 已知的活性化合物组合具有以下缺点，它们在材料保护中对抗微生物的活性总是不足的。

[0013] 因此，对于另外的活性化合物组合存在一种需要，这些组合对工业材料，特别是木材、木料或木材/塑料复合材料提供了对抗微生物的具体保护。

发明内容

[0014] 令人惊讶地，我们已经发现了新颖的协同活性的化合物组合，它们包括戊苯吡菌胺并且克服了现有技术的缺点。

[0015] 因此，本发明提供了多种组合物，包括

[0016] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0017] 以及

[0018] b)以及至少一种化合物，该化合物选自下组，该组由以下各项组成：酚类、硼化合物类，具有化学式(II)的化合物

[0019] $((R^1R^2R^3R^4)N)_n\ X$ (II)

[0020] 其中

[0021] R^1和R^2可以是相同或不同的并且彼此独立地代表C_1-C_6-烷基，并且

[0022] R^3和R^4可以是相同或不同的并且彼此独立地选自下组，该组由以下各项组成：C_6-C_{22}-烷基、C_6-C_{22}-烯基、C_6-C_{24}-芳基、C_5-C_{20}-环烷基以及具有化学式(IV)的基团

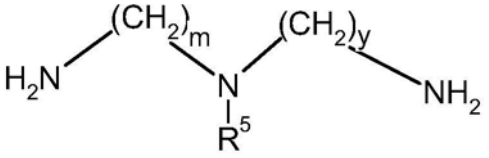
[0023] $-[CH_2-CH_2-O]_z-CH_2-CH_2-OH$ (IV)

[0024] 其中z＝1、2、3、4、5、6、7、8、9或10，并且

[0025] X代表一个带n个电荷的阴离子，并且

[0026] n是一个大于零的整数，

[0027] 异噻唑啉酮、3-碘-2-丙炔基烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基环烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基芳基氨基甲酸酯以及具有化学式(III)的化合物

[0028] 

(III)

[0029] 其中

[0030] R^5代表C_8-C_{18}-烷基、C_8-C_{18}-烯基或C_5-C_{20}-环烷基，并且

[0031] m和y可以是相同或不同的并且代表数1、2、3、4、5或6，以及它们的酸加合物。

[0032] 戊苯吡菌胺可以按外消旋物形式、按对映异构性纯的形式或按富集的对映异构体混合物形式加以采用。按盐或酸加成化合物形式使用也是可能的，盐应被理解为特别意指钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、锌盐、铝盐、铁盐以及铜盐，并且酸加成化合物应被理解为特别意指与氢卤酸(例如氯化氢和溴化氢)、羧酸(例如甲酸、乙酸、酒石酸以及草酸)、磺酸(例如对甲苯磺酸)以及还有硫酸、磷酸和硝酸的加合物。

[0033] 酚类优选地是三溴苯酚、四氯苯酚、3-甲基-4-氯苯酚、3,5-二甲基-4-氯苯酚、双氯酚、2-苄基-4-氯苯酚、三氯生、二氯生、六氯苯酚、对羟基苯甲酸酯、邻苯基苯酚、间苯基

苯酚、对苯基苯酚、4-(2-叔丁基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2-异丙基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2,4-二甲基苯氧基)苯酚以及它们的碱金属盐和碱土金属盐，或这些化合物的混合物。特别优选地，使用的酚类是苯基苯酚。给出非常特别优选的是使用邻-苯基苯酚。

[0034] 硼化合物优选地是无机硼化合物。特别优选地，这些硼化合物是碱金属或碱土金属硼酸盐，例如像，四硼酸钠、十水合四硼酸二钠(硼酸钠、硼砂)、或四水合八硼酸二钠、或硼酸、氧化硼、氢化硼、或硼酸酯或这些化合物的混合物。给出非常特别优选的是使用与氧化硼、硼砂和硼酸的混合物。

[0035] 具有化学式(II)的化合物是有机季铵化合物。优选地，这些具有化学式(II)的化合物是氯化苄烷铵、苄基二甲基十四烷基氯化铵、苄基二甲基十二烷基氯化铵、二氯苄基二甲基烷基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二辛基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵、二癸基二甲基碳酸铵、二癸基二甲基碳酸氢铵。给出特别优选的是与二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵、氯化苄烷铵、二癸基二甲基氯化铵、二癸基二甲基碳酸铵和二癸基二甲基碳酸氢铵的混合物。

[0036] 具有化学式(IV)的基团是聚乙二醇的衍生物。

[0037] z优选地为2、3、4或5。

[0038] 优选地，R^1和R^2彼此独立代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或正戊基。特别优选地，R^1或R^2代表甲基。

[0039] 优选地，R^3和R^4彼此独立地代表苯基，苄基，邻、间、对二甲苯，或邻、间、对三甲基苯基，邻、对、间氯苄基，$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_2-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_3-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_4-CH_2-CH_2-OH$，二氯苄基，正、异壬基，正、异癸基，正、异十二烷基，正、异十四烷基，正、异十六烷基，正、异辛烯基，正、异壬烯基或正、异癸烯基。特别优选地，R^3和R^4彼此独立地代表苄基，$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_2-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_3-CH_2-CH_2-OH$，$-[CH_2-CH_2-O]_4-CH_2-CH_2-OH$，二氯苄基，正、异壬基，正、异癸基，正、异十二烷基，正、异十四烷基，正、异十六烷基，正、异辛烯基，正、异壬烯基或正、异癸烯基。

[0040] X优选地代表卤离子、碳酸根、碳酸氢根、硼酸根、硫酸根、氢氧根或羧酸根。特别优选地，X代表氯离子、碳酸氢根或碳酸根。

[0041] n优选地是1、2或3。

[0042] 该异噻唑啉酮优选地是N-甲基异噻唑啉-3-酮、5-氯-N-甲基异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、5-氯-N-辛基异噻唑啉酮、N-辛基异噻唑啉-3-酮、4,5-三亚甲基异噻唑啉酮、4,5-苯并异噻唑啉酮。非常特别优选的使用的异噻唑啉酮是4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮(DCOIT)。

[0043] 3-碘-2-丙炔基烷基氨基甲酸酯优选地代表3-碘-2-丙炔基N-丁基氨基甲酸酯(IPBC)以及3-碘-2-丙炔基N-己基氨基甲酸酯。3-碘-2-丙炔基烷基氨基甲酸酯特别优选地代表3-碘-2-丙炔基N-丁基氨基甲酸酯。

[0044] 3-碘-2-丙炔基环烷基氨基甲酸酯优选地代表3-碘-2-丙炔基环己基氨基甲酸酯。

[0045] 3-碘-2-丙炔基芳基氨基甲酸酯优选地代表3-碘-2-丙炔基N-苯基氨基甲酸酯。

[0046] 具有化学式(III)的化合物是叔胺。特别优选地，具有化学式(III)的化合物是N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基-1,3-丙二胺、N-(3-氨基丙基)-N-癸基-1,3-丙二胺、N-(3-氨基丙基)-N-十四烷基-1,3-丙二胺以及它们的酸加合物。

[0047] 具有化学式(III)的化合物的酸加合物应被理解为特别意指与氢卤酸(例如氯化氢和溴化氢)、羧酸(例如甲酸、乙酸、酒石酸以及草酸)、磺酸(例如对甲苯磺酸)以及还有硫酸、磷酸和硝酸的加合物。

[0048] R^5优选地代表正、异辛基,正、异壬基,正、异癸基,正、异十二烷基,正、异十六烷基,正、异辛烯烷基,正、异壬烯基,正、异癸烯基,环戊基或环己基。

[0049] 特别优选地,R^5代表十二烷基、十四烷基或癸基。

[0050] m优选地代表2、3或4。y优选地代表2、3或4。

[0051] 烷基和烯基在每种情况下分别独立地代表直链的、环状或支链的烷基和烯基。

[0052] C_1-C_6-烷基代表例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基以及1-乙基-2-甲基丙基。优选地,C_1-C_6-烷基代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基以及正己基。C_8-C_{18}-烷基和/或C_6-C_{22}-烷基通过举例方式并且优选地代表正、异辛基,正、异壬基,正、异癸基、正、异十二烷基或正、异十六烷基。

[0053] 通过举例并且优选地,C_8-C_{18}-烯基和/或C_6-C_{22}-烯基通过举例方式并且优选地代表正、异辛烯基,正、异壬烯基,正、异癸烯基或者还代表多不饱和C_8-C_{18}-烯基基团。

[0054] 通过举例并且优选地,C_5-C_{20}-环烷基代表环戊基或环己基。

[0055] 在本发明的背景下,C_6-C_{24}-芳基是一种单环的、二环的或三环的碳环芳族基团,该碳环芳族基团优选地具有优选6到24个芳香碳原子并且任选地被卤素进一步取代。通过举例并且优选地,C_6-C_{24}-芳基代表联苯基,苯基,邻、对、间-氯苄基,二氯苄基,萘基,邻、间、对-苄基,邻、间、对-甲苯基,或邻、间、对-三甲基苯基。特别优选地,C_6-C_{24}-芳基代表邻、间、对-苄基,邻、对、间-氯苄基或二氯苄基。

[0056] 给出优选的是以下组合物,这些组合物包括:

[0057] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0058] 以及

[0059] b)至少一种选自下组的化合物

[0060] -酚类:

[0061] 三溴苯酚、四氯苯酚、3-甲基-4-氯苯酚、3,5-二甲基-4-氯苯酚、双氯酚、2-苄基-4-氯苯酚、三氯生、二氯生、六氯苯酚、对羟基苯甲酸酯、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、对苯基苯酚、4-(2-叔丁基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2-异丙基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2,4-二甲基苯氧基)苯酚以及它们的碱金属盐和碱土金属盐;

[0062] -硼酸盐类:

[0063] 碱金属硼酸盐、碱土金属硼酸盐、硼酸、氧化硼、硼酐或硼酸酯,

[0064] -有机季铵化合物:氯化苄烷铵、苄基二甲基十四烷基氯化铵、苄基二甲基十二烷基氯化铵、二氯苄基二甲基烷基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二辛基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵、二癸基二甲基碳酸铵、二癸基二甲基碳

酸氢铵、1-十六烷基吡啶基氯

[0065] -异噻唑啉酮类：

[0066] N-甲基异噻唑啉-3-酮、5-氯-N-甲基异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、5-氯-N-辛基异噻唑啉酮、N-辛基-异噻唑啉-3-酮、4,5-三亚甲基-异噻唑啉酮以及4,5-苯并异噻唑啉酮；

[0067] -氨基甲酸酯：

[0068] 3-碘-2-丙炔基N-丁基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基N-己基氨基甲酸酯以及3-碘-2-丙炔基环己基氨基甲酸酯，

[0069] -叔胺类：

[0070] N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基丙烷-1,3-二胺、N-(3-氨基丙基)-N-癸基丙烷-1,3-二胺、N-(3-氨基丙基)-N-十四烷基丙烷-1,3-二胺。

[0071] 给出特别优选的是以下组合物，这些组合物包括：

[0072] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0073] 以及

[0074] b)至少一种化合物，该化合物选自下组，该组由以下各项组成：邻-苯基苯酚、间-苯基苯酚、对-苯基苯酚以及其碱金属和碱土金属盐

[0075] 硼酸钠、硼酸、氧化硼、硼酐、硼酸酯，

[0076] 氯化苄烷铵、二癸基二甲基氯化铵、二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵、二癸基二甲基碳酸铵、二癸基二甲基碳酸氢铵，

[0077] 4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮，

[0078] 3-碘-2-丙炔基N丁基氨基甲酸酯，

[0079] N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基丙烷-1,3-二胺。

[0080] 给出非常特别优选的是以下组合物，这些组合物包括：

[0081] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0082] 以及

[0083] b)至少一种化合物，该化合物选自下组，该组由以下各项组成：对-苯基苯酚以及其碱金属和碱土金属盐

[0084] 硼酸钠、硼酸、氧化硼、与氧化硼、硼砂和硼酸的混合物

[0085] 氯化苄烷铵、二癸基二甲基氯化铵、二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵、二癸基二甲基碳酸铵、二癸基二甲基碳酸氢铵或二癸基二甲基碳酸铵与二癸基二甲基碳酸氢铵的混合物(Carboquat)

[0086] 4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮，

[0087] 3-碘-2-丙炔基N丁基氨基甲酸酯，

[0088] N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基丙烷-1,3-二胺。

[0089] 以下组合物是甚至更优选的：

[0090] 表1

[0091]

混合配对物 a) 戊苯吡菌胺	混合配对物 b)
戊苯吡菌胺	硼酸钠
戊苯吡菌胺	硼酸
戊苯吡菌胺	氧化硼

[0092]

戊苯吡菌胺	氯化苄烷铵
戊苯吡菌胺	二癸基二甲基氯化铵
戊苯吡菌胺	二癸基二甲基碳酸铵与二癸基二甲基碳酸氢铵 (Carboquat)
戊苯吡菌胺	二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵
戊苯吡菌胺	4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮
戊苯吡菌胺	3-碘-2-丙炔基 N 丁基氨基甲酸酯
戊苯吡菌胺	N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基-1,3-丙二胺
戊苯吡菌胺	邻苯基苯酚

[0093] 本发明的范围包括以上和以下提及的所有一般基团定义、参数和解释，以及在优选的范围内提及的那些、以彼此之间的任何组合、即，还有在以对应范围与优选范围之间的任何组合。

[0094] 以上提到的特别高活性的混合物具体地在浸渍木材或木料产品以及还有木材/塑料复合材料中直接找到。

[0095] 戊苯吡菌胺优选地以与化合物b)重量比50:1到1:50、特别是从20:1到1:20，优选从10:1到1:10来使用(表1)。

[0096] 此外，在某些重量比下发现了戊苯吡菌胺与3-碘-2-丙炔基N丁-基氨基甲酸酯以及与4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮的特别的协同活性。

[0097] 因此，给出特别优选的是戊苯吡菌胺与3-碘-2-丙炔基-N-丁基氨基甲酸酯的组合物，该组合物包括按重量计85％到75％的戊苯吡菌胺以及按重量计15％到25％的3-碘-2-丙炔基-N-丁基氨基甲酸酯。

[0098] 特别优选地，戊苯吡菌胺与异噻唑啉酮的组合物包括大于按重量计50％的戊苯吡菌胺。非常特别优选地，该混合物包括至少按重量计50％的戊苯吡菌胺以及按重量计至少10％的4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮。

[0099] 根据本发明使用的组合物能以固体或液体的形式使用。适合于此目的的是以下配制品：例如溶液、乳液、悬浮液、粉末、料粒、糊剂、气溶胶以及在聚合物质中的非常细的封装。

[0100] 这类配制品是以已知方式生产的，例如通过将组合物与增量剂(即液体溶剂、在压力下的液化气体和/或固体载体)混合，任选地使用表面活性剂(即乳化剂和/或分散剂)和/或泡沫形成剂。如果所用的增充剂是水，也有可能使用有机溶剂作为辅助溶剂。基本上，合适的液体溶剂是：芳香族化合物，如二甲苯、甲苯或烷基萘；氯代芳香族化合物或氯代脂肪族烃，如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷；脂肪族烃，如环己烷或石蜡族烃，例如石油馏分；醇类，如丁醇或甘油以及它们的醚和酯；酮类，如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮；强极性

溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲亚砜；或者水。液化气体增量剂或载体应被理解为意指在标准温度和大气压下是气态的液体，例如气溶胶推进剂(如卤代烃)，或者还有丁烷、丙烷、氮气以及二氧化碳。适用的固体载体是：如地下天然矿物，例如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、绿坡缕石、蒙脱石、或硅藻土，以及合成矿物，例如高分散的硅粉、氧化铝和硅酸盐。用于颗粒的适当固体载体是：如粉碎的和经筛分的天然矿石，如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及由无机和有机粗粉合成的颗粒，以及还有有机物，如锯屑、椰壳、玉米棒子和烟草秆的颗粒。适用的乳化剂和/或泡沫生成剂是：例如非离子和阴离子乳化剂，如脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚，如烷芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、芳基磺酸酯以及蛋白质水解产物。适用的分散剂是：例如木素磺酸酯废液以及甲基纤维素。

[0101] 在配制品中另外可以使用增粘剂(如羧甲基纤维素)和呈现粉末、颗粒或胶乳形式的天然的和合成的聚合物(如阿拉伯胶、聚乙烯醇以及聚乙酸乙烯酯)，以及还有天然磷脂(如脑磷脂和卵磷脂)和合成的磷脂。另外的添加剂可以是矿物油和植物油。

[0102] 这些组合物可以进一步包括着色剂，例如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛、普鲁士蓝、氧化铜；和有机染料，如茜素染料、偶氮染料以及金属酞青染料。

[0103] 通常使用的组合物包括优选地按重量计从0.1％至95％的组分a)和b)，优选地按重量计从0.5％至90％。

[0104] 根据本发明的这些组合物还可以包括其他的活性化合物，例如杀真菌剂、杀细菌剂和/或杀虫剂，以拓宽活性谱或防止例如耐受性的发展。在很多情况下，获得了协同效应，即组合的活性化合物的活性大于这些单独的组分的活性。

[0105] 混合物中的特别有利的共同组分是例如以下化合物：

[0106] 三唑类，如：

[0107] 氧环唑、联苯三唑醇、糠菌唑、环丙唑醇、苄氯三唑醇、苯醚甲环唑、烯唑醇、氧唑菌、乙环唑、腈苯唑、氟喹唑、氟硅唑、粉唑醇、呋菌唑、己唑醇、亚胺唑、种菌唑、腈菌唑、叶菌唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、氟醚唑、三唑酮、三唑醇、灭菌唑以及烯效唑以及它们的金属盐和酸加合物；

[0108] 咪唑类，如：

[0109] 克霉唑、联苯苄唑、氯咪巴唑、益康唑、咪菌腈、抑霉唑、异康唑、酮康唑、隆巴唑、咪康唑、稻瘟酯、咪酰胺、三氟咪唑以及它们的金属盐和酸加合物；

[0110] 吡啶类和嘧啶类，如：

[0111] 嘧啶醇、丁硫啶、氯苯嘧啶醇、嘧菌胺、氟苯嘧啶醇(nuarimol)、吡氧呋(pyroxyfur)、三酰氨醇(triamirol)；

[0112] 琥珀酸脱氢酶抑制剂，如：

[0113] 麦锈灵、联苯吡菌胺(bixafen)、啶酰菌胺、萎锈灵(carboxim)、萎锈灵亚砜(carboxim sulphoxide)、环糠酰胺(cyclafluramid)、甲呋酰胺、氟酰胺(flutanil)、呋吡菌胺(furametpyr)、二甲呋酰胺、茂谷乐、邻酰胺、灭锈胺、呋菌胺、噻菌胺、啶酰菌胺、比锈灵、氧化萎锈灵、防霉胺(Shirlan)、拌种灵；

[0114] 萘衍生物，如：

[0115] 特比萘芬、萘替芬、布替萘芬、3-氯-7-(2-氮杂-2,7,7-三甲基-辛-3-烯-5-炔)；

[0116] 次磺酰胺类，如：

[0117] 抑菌灵、对甲抑菌灵、灭菌丹、氟灭菌丹、克菌丹、敌菌丹；

[0118] 苯并咪唑类，如：

[0119] 多菌灵、苯菌灵、麦穗宁、噻苯咪唑或它们的盐；

[0120] 吗啉衍生物，如：

[0121] 4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉、烯酰吗啉、十二环吗啉、法力吗啉、苯锈啶丁苯吗啉、十三吗啉、垂吗酰胺以及它们的芳基磺酸盐，如对甲苯磺酸和对十二烷基苯基磺酸；

[0122] 苯并噻唑类，如：

[0123] 2-巯基苯并噻唑；

[0124] 苯并噻吩二氧化物，如：

[0125] N-环己基苯并[b]噻吩甲酰胺S,S-二氧化物；

[0126] 苯甲酰胺类，诸如：

[0127] 2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)苯甲酰胺、叶枯酞；

[0128] 硼化合物，如：

[0129] 硼酸、硼酸酯、硼砂；

[0130] 甲醛和释放甲醛的化合物，如：

[0131] 苄醇单-(聚)-半缩甲醛、正丁醇半缩甲醛、棉隆、乙二醇半缩甲醛、六-氢-S-三嗪、六亚甲基四胺、N-羟甲基-N'-甲硫脲、N-甲基氯乙酰胺、噁唑烷、多聚甲醛、滔罗林(taurolin)、四氢-1,3-噁嗪、N-(2-羟丙基)-胺-甲醇、四羟甲基甘脲；

[0132] 异噻唑啉酮类，如：

[0133] N-甲基异噻唑啉-3-酮、5-氯-N-甲基异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮、5-氯-N-辛基异噻唑啉酮、N-辛基异噻唑啉-3-酮、4,5-三亚甲基异噻唑啉酮、4,5-苯并异噻唑啉酮；

[0134] 醛类：如

[0135] 肉桂醛、甲醛、戊二醛、β-溴代肉桂醛、邻苯二甲醛；

[0136] 硫氰酸酯类，如：

[0137] 硫氰基甲基硫代苯并噻唑、亚甲基双硫氰酸酯；

[0138] 季铵化合物和胍类，如：

[0139] 氯化苄烷铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、烷基二甲基二氯苄基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二辛基二甲基氯化铵、N-十六烷基三甲基氯化铵、1-十六烷基氯化吡啶、双胍三辛烷基苯磺酸盐；

[0140] 碘衍生物，如：

[0141] 二碘代甲基对甲苯基砜、3-碘-2-丙炔醇、4-氯苯基-3-碘代炔丙基缩甲醛、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯基氨基甲酸乙酯、2,3,3-三碘代烯丙醇、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯醇、正丁基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯、正己基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯、环己基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯、苯基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯；

[0142] 酚类，如：

[0143] 三溴苯酚、四氯苯酚、3-甲基-4-氯苯酚、3,5-二甲基-4-氯苯酚、双氯酚、2-苄基-4-氯苯酚、三氯生、二氯生、六氯苯酚、对羟基苯甲酸酯、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、对苯基苯酚、4-(2-叔丁基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2-异丙基-4-甲基苯氧基)苯酚、4-(2,4-二甲基

苯氧基)苯酚以及它们的碱金属盐和碱土金属盐；

[0144] 具有活性卤素基团的杀微生物剂，如：

[0145] 溴硝丙二醇、bronidox、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、2-溴-4'-羟基苯乙酮、1-溴-3-氯-4,4,5,5-四甲基-2-咪唑啉酮、β-溴β-硝基苯乙烯、氯乙酰胺、氯胺T、1,3-二溴-4,4,5,5-四甲基-2-咪唑啉酮、二氯胺T、3,4-二氯-(3H)-1,2-二硫醇-3-酮、2,2-二溴-3-氰基丙酰胺(nitrileproionamide)、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷、halane、双氯胺酸、糠氯酸、苯基2-氯氰基乙烯基砜、苯基1,2-二氯-2-氰基乙烯基砜、三氯异氰尿酸；

[0146] 吡啶类，如：

[0147] 1-羟基-2-吡啶硫酮(以及它们的Cu、Na、Fe、Mn、Zn盐)、四氯-4-甲基磺酰基吡啶、嘧霉胺、嘧菌胺、双硫氧吡啶、1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-(1H)-吡啶；

[0148] 甲氧基丙烯酸酯类或类似物，如：

[0149] 嘧菌酯、醚菌胺、氟嘧菌酯、醚菌酯、苯氧菌胺、肟醚菌胺、啶氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯；

[0150] 金属皂类，如：

[0151] 金属锡、铜、锌与高级脂肪酸类、树脂酸类、环烷酸类以及磷酸形成的盐，如环烷酸锡、辛酸锡、2-乙基己酸锡、油酸锡、磷酸锡、苯甲酸锡、环烷酸铜、辛酸铜、2-乙基己酸铜、油酸铜、磷酸铜、苯甲酸铜、环烷酸锌、辛酸锌、2-乙基己酸锌、油酸锌、磷酸锌、苯甲酸锌；

[0152] 金属盐类，如：

[0153] 金属锡、铜、锌的盐，以及铬酸盐和重铬酸盐，如碱式碳酸铜、重铬酸钠、重铬酸钾、铬酸钾、硫酸铜、氯化铜、硼酸铜、氟代硅酸锌、氟代硅酸铜；

[0154] 氧化物，如：

[0155] 金属锡、铜以及锌的氧化物，如三丁基锡氧化物、Cu_2O、CuO、ZnO；

[0156] 氧化剂，如：

[0157] 过氧化氢、过乙酸、过硫酸钾；

[0158] 二硫代氨基甲酸盐类，如：

[0159] 硫杂灵、福美铁、N-羟甲基-N'-甲基二硫代氨基甲酸钾、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸钾、代森锰锌、代森锰、威百亩、代森联、福美双、代森锌、福美锌；

[0160] 腈类，如：

[0161] 2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、氰基二硫代酰亚胺氨基甲酸二钠；

[0162] 喹啉类，如：

[0163] 8-羟基喹啉和它的铜盐；

[0164] 其他杀真菌剂和杀细菌剂，如：

[0165] 3-苯并[b]噻吩-2-基-5,6-二氢-1,4,2-噁噻嗪4-氧化物(bethoxazin)、5-羟基-2(5H)-呋喃酮、4,5-苯并二噻唑啉酮、4,5-三亚甲基二噻唑啉酮、氯化N-(2-对氯苯甲酰基乙基)六铵、2-氧代-2-(4-羟基苯基)乙酰羟基肉桂酰氯、三-N-(环己基重氮二氧基)铝、N-(环己基重氮二氧基)三丁基锡或它的钾盐、双-N-(环己基重氮二氧基)铜、丙森锌、环酰菌胺、螺环菌胺、环丙酰菌胺、二氟林、喹氧灵、噁唑菌酮、保粒霉素、阿拉酸式苯S-甲基(acibenzolar S-methyl)、呋吡菌胺、噻氟菌胺、精甲霜灵、苯噻菌胺、苯菌酮、环氟菌胺、噻酰菌胺、茶树油、苯氧基乙醇，

[0166] 单独的或混入聚合物材料中的含Ag、Zn或Cu的沸石。

[0167] 杀虫剂：

[0168] 阿维菌素(abamectin)、乙酰甲胺磷、啶虫脒、乙酰虫腈、氟丙菊酯、棉铃威、涕灭威、涕灭砜威、艾氏剂、丙烯菊酯、顺式氯氰菊酯、磺胺螨酯、双甲脒、阿维菌素(avermectin)、印楝素、谷硫磷A、谷硫磷M、三唑锡，

[0169] 苏云金杆菌、barthrin、4-溴-2(4-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-腈、噁虫威、丙硫克百威、杀虫磺、高效氟氯氰菊酯、联苯菊酯、生物苄呋菊酯、生物丙烯菊酯、双氟虫脲、溴硫磷A、溴硫磷M、合杀威、噻嗪酮、butathiophos、丁酮威、丁酮砜威，

[0170] 硫线磷、甲萘威、呋喃丹、三硫磷、carbosulphan、杀螟丹、灭螨猛、地虫威、4-氯-2-(2-氯-甲基丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基)甲氧基]-3(2H)-哒嗪酮(CAS-RN:120955-77-3)、氯丹、氯氧磷、溴虫腈、杀螟威、氟虫隆、氯甲磷、N-[(6-氯-3-吡啶基)甲基]-N’-氰基-N-甲基乙烷-酰亚胺酰胺、氯化苦、蝇毒磷A、氯蜱硫磷M、顺-苄呋菊酯、三氟氯氰菊酯、clothiazoben、cypophenothrin、四螨嗪、蝇毒磷、杀螟腈、乙腈菊酯、氟氯氰菊酯、(RS)氟氯氰菊酯、三环锡、氯氰菊酯、赛诺吗嗪，

[0171] 溴氰菊脂、第灭宁、内吸磷M、内吸磷S-甲基、灭赐松、丁醚脲、氯亚胺硫磷、二嗪磷、1,2-联苯甲酰-1(1,1-二甲基)肼、DNOC、酚线磷、敌敌畏、二氯磷(dicliphos)、百治磷、噻鼠酮、除虫脲、乐果、3,5-二甲基苯基甲基氨基甲酸酯、二甲基(苯基)甲硅烷基甲基-3-苯氧基苄基醚、二甲基(4-乙氧基苯基)甲硅烷基甲基-3-苯氧基苄基醚、甲基毒虫畏、敌噁磷、乙拌磷，

[0172] 氟硅菊酯(eflusilanate)、埃玛菌素、烯炔菊酯、硫丹、P-苯基硫代磷酸O-乙基O-(4-硝基苯基)酯、高氰戊菊酯、杀虫丹、乙硫磷、醚菊酯、乙嘧硫磷、乙螨唑、乙氧苯草胺、

[0173] 苯线磷、喹螨醚、苯丁锡、芬氟司林、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、苯氧威、甲氰菊酯、吡虫酰胺、唑螨酯、丰索磷、倍硫磷、氰戊菊酯、氟虫腈、氟啶虫酰胺、嘧螨酯、氟啶蜱脲、氟环脲、氟氰戊菊酯、啼虫胺、氟虫脲、吡氟硫磷、氟螨嗪、氟氯苯菊酯、三氟醚菊酯、氟胺氰菊酯、地虫硫磷(fonophos)、伐虫脒、福木松、丁苯硫磷、噻唑膦、苄螨醚(fubfenprox)、呋线威

[0174] Halofenocid、HCH,(CAS RN:58-89-9)、庚烯磷、氟铃脲、噻螨酮、氟蚁腙、烯虫乙酯，

[0175] 吡虫啉、炔咪菊酯、茚虫威、碘硫磷、乙酰氨基阿维菌素、异稻瘟净、氯唑磷、异氨基磷(isoamidophos)、异柳磷、异丙威、稻瘟灵、噁唑磷、伊维菌素、λ-三氯氟氰菊酯，虱螨脲，

[0176] 卡德林(kadedrin)、

[0177] λ-氯氟氰菊酯、氯芬新、

[0178] 马拉硫磷、灭蚜磷、速灭磷、mesulphenphos、聚乙醛、虫螨畏、甲胺磷、杀扑磷、灭梭威、灭多威、metalcarb、密灭汀、久效磷、moxiectin，

[0179] 二溴磷、烟碱、烯啶虫胺、多氟脲、

[0180] 氧乐果、杀线威、砜吸磷M、异亚砜磷、

[0181] 对硫磷A、对硫磷M、戊苯吡菌胺、苄氯菊酯、2-(4-苯氧基苯氧基)乙基氨基甲酸乙酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、甲基嘧啶磷(pirimicarb)M、嘧啶磷A(pirimiphos A)、右旋炔丙菊酯、丙溴磷、猛杀威、丙虫磷、残杀威、丙硫磷、发硫磷、吡嗪酮、吡唑硫磷(pyrachlophos)、哒嗪硫磷、苄呋菊酯、除虫菊、达螨酮、啶虫丙醚、嘧螨

醚、蚊蝇醚、嘧草硫醚、

[0182] 喹硫磷、

[0183] 苄呋菊酯、鱼藤酮、

[0184] 蔬果磷、克线丹、氟硅菊酯、多杀菌素、季酮螨酯、季酮甲螨酯、治螟磷、硫丙磷，

[0185] 氟胺氰菊酯、焦油(taroils)、虫酰肼、吡螨胺、丁基嘧啶磷、伏虫脲、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁硫磷、杀虫畏、胺菊酯、四甲威(tetramethacarb)、噻虫啉、噻菲农(thiafenox)、噻虫嗪、噻丙腈、硫双威、久效威、三唑磷、杀虫环、二甲硫吸磷(thiomethon)、虫线磷、苏云金素、四溴菊酸、四氟苯菊酯、苯螨噻、三唑磷、灭蚜唑、唑蚜威、敌百虫、杀铃脲、混灭威、

[0186] 蚜灭磷、灭杀威、ζ-氯氰菊酯；

[0187] 除草剂和其他除藻剂：

[0188] 乙草胺、三氟羧草醚、苯草醚、丙烯醛、甲草胺、禾草灭、莠灭腈、酰嘧磺隆、杀草强、氨基磺酸铵、莎稗磷、磺草灵、莠去津、唑啶草酮、叠氮净、四唑嘧磺隆，

[0189] 草除灵、氟草胺、呋草黄、苄嘧磺隆、bensulphide、灭草松、吡草酮(benzofencap)、苯噻隆、甲羧除草醚、双草醚、双草醚钠、硼砂、除草定、溴丁酰草胺、溴酚肟、溴苯腈、丁草胺、抑草磷、仲丁灵、丁草特、双丙氨磷、新燕灵、溴丁酰草胺、丁苯草酮，

[0190] 卡草胺、唑酮草酯、苯唑酮、甲氧除草醚、草灭平、氯溴隆、整形醇、杀草敏、氯嘧磺隆、草枯醚、氯乙酸、氯酯磺草胺、吲哚酮草酯、绿麦隆、枯草隆、氯普芬、氯磺隆、敌草索、草克乐、环庚草醚、辛氟隆(cinofulsuron)、环苯草酮、烯草酮、异噁草酮、氯甲酰草胺、二氯吡啶酸、氨腈、氰草津、cybutryne、环草特、噻草酮、羟敌草腈、炔草酯、苄草隆、氯甲氧酚(clometoxyfen)、氰氟草酯(cyhalofop)、氰氟草酯(cyhalofop-butyl)、环丙磺隆(clopyrasuluron)、环丙嘧磺隆、

[0191] 双氯磺草胺、滴丙酸、滴丙酸-P、禾草灵、乙酰甲草胺、枯莠隆、野燕枯、吡氟酰草胺、氟吡草腙、恶唑隆、哌草丹、二甲草胺、噻节因、敌乐胺、地乐酚、地乐酯、特乐酚、草乃敌、异丙净、敌草快、氟硫草定、敌草隆、DNOC(2-甲基-4,6-二硝基苯酚)、DSMA(甲基胂酸二钠)、(2,4-二氯苯氧基)乙酸、杀草隆、茅草枯、棉隆、2,4-DB(4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸)、甜菜安、敌草净、麦草畏、敌草腈、二甲酚草胺(dimethamid)、氟硫草定、异戊乙净、

[0192] 草止津、内氧草索、EPTC(S-乙基二丙基硫氨基甲酸酯)、戊草丹、乙丁烯氟灵、磺噻隆、乙呋草黄、乙氧苯草胺、氯氟草醚、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆，

[0193] 恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、非草隆、麦草氟、麦草氟-M、啶嘧磺隆、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、fuenachlor、氯乙氟灵、氟噻草胺、伏草隆、乙羧氟草醚、氟除草醚、氟丙酸、抑草丁、氟啶酮、氟咯草酮、氯氟吡氧乙酸、氟磺胺草醚、杀木膦、fosametine、麦草氟异丙酯、麦草氟异丙酯-L、氟哒嗪草酯、氟烯草酸、炔草胺、丙炔氟草胺(flumioxzim)、呋草酮、丙炔氟草胺、氟嘧啶磺隆、氟噻甲草酯，

[0194] 草甘膦、草铵膦、

[0195] 吡氟氯禾灵、环嗪酮、

[0196] 咪草酯、异丙隆、异噁草胺、噁草醚、依灭草、灭草喹、咪唑乙烟酸、碘苯腈、异丙乐灵、唑吡嘧磺隆、甲氧咪草烟(imazomox)、异噁唑草酮、甲咪唑烟酸，

[0197] 2-[(2,3-二氢-5,8-二甲基-1,1-二氧化螺-[4H-1-苯并噻喃-4,2'-[1,3]-二氧杂

环戊烷-6-基)羰基]-1,3-环己二酮(ketospiradox)、

[0198] 乳氟禾草灵、环草定、利谷隆、

[0199] MCPA(2-(4-氯-2-甲基苯氧基)乙酸)、MCPA-酰肼、MCPA-硫基乙基、MCPB(4-(4-氯-2-甲基苯氧基)丁酸)、2-甲基4-氯丙酸、2-甲基4-氯丙酸-P、苯噻酰草胺、氟磺酰草胺、甲基二磺隆、威百亩、噁唑酰草胺、苯嗪草酮、吡草胺、噻唑隆、灭草唑、甲基洛炔(methoroptryne)、甲基杀草隆、异硫氰酸甲酯、溴谷隆、甲氧隆、赛克津、甲磺隆、草达灭、庚酰草胺、绿谷隆、MSMA(甲基胂酸一钠)、异丙甲草胺、磺草唑胺、吡喃隆,

[0200] 萘丙胺、敌草胺、萘草胺、草不隆、烟嘧磺隆、哒草伏、氯酸钠,

[0201] 噁草酮、乙氧氟草醚、环氧嘧磺隆(oxysulphuron)、坪草丹、胺磺灵、丙炔噁草酮,

[0202] 戊炔草胺、苄草丹、吡唑特、pyrazolsulphuron、苄草唑、嘧啶肟草醚、稗草畏、哒草特、百草枯、克草猛、二甲戊乐灵、五氯酚、环戊恶草酮、草氯酰草胺、石油、甜菜宁、毒莠定、哌草磷、丙草胺、氟嘧磺隆、氨基丙氟灵、环苯草酮、扑草净、毒草胺、敌稗、噁噁草酸、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、嘧草醚、壬酸、嘧硫草醚、吡草醚,

[0203] 氯甲喹啉酸、杀藻醌、喹禾灵、精喹禾灵、二氯喹啉酸、

[0204] 玉嘧磺隆,

[0205] 稀禾定、sifuron、西玛律、西草净、磺酰磺隆、嘧黄隆、甲磺草胺、磺草酮、草硫磷,

[0206] 焦油、TCA(三氯乙酸)、TCA-钠、牧草胺、丁噻隆、特草定、特丁通、特丁津、特丁净、噻氟隆(thiazafluoron)、噻吩磺隆、禾草丹、仲草丹、三甲苯草酮、野麦畏、醚苯磺隆、苯磺隆、绿草定、灭草环、草达津、氟乐灵、乙嗪草酮、噻迪敏(thdiazimin)、噻草定、氟胺磺隆、

[0207] 灭草猛。

[0208] 本发明进一步提供了根据本发明的组合物用于保护工业材料对抗微生物的攻击和/或破坏的用途。

[0209] 在本背景中的工业材料应理解为指无生命的材料,它们已经被制备以在工业中使用。有待通过本发明保护对抗微生物变化或破坏的工业材料可以是,例如,粘合剂、胶料类、纸和板、纺织品、皮革、木材、木材制品、木制/塑料复合材料、涂料和合成物品、冷却润滑剂及其他可以被微生物攻击和破坏的材料。有待保护的材料的范围还包括生产工厂的部分,例如冷却水回路,它们可能被微生物的增殖破坏。在本发明的背景中的工业材料优选地是粘合剂、胶料类、纸和板、皮革、木材、木材制品、木制-塑料复合材料、涂料、冷却润滑剂和传热液体;特别优选的工业材料是木材、木料产品以及木材-塑料复合材料(WPC)。

[0210] 木材应理解为具体是指:建筑木料、木梁、铁路枕木、桥梁部件、突堤、由木材制成的运载工具、箱子、托盘、容器、电话线杆、木栅栏、木背板、由木材制成的窗和门、细木作以及用于家庭建筑或木工和细木工的基于木材的材料。

[0211] 木料产品应被理解为特别意指:胶合板、木屑板、纤维板、定向刨花板(OSB)或复合板。

[0212] 木材/塑料复合物应被理解为特别意指:由木材、塑料以及添加剂组成的热塑性可加工复合物。

[0213] 特别优选的是木材。

[0214] 例如,够降解或改变工业材料的微生物包括例如细菌、真菌、酵母、藻类和黏液生物。根据本发明的组合物优选地起作用对抗破坏木材的担子菌类,优选无隔担子菌类。

[0215] 因此,具体可能提及下列属的真菌:

[0216] 粉孢革菌属(Coniophora),如单纯粉孢革菌(Coniophora putana),

[0217] 香菇属(Lentinus),如虎皮香菇(Lentinus tigrinus),

[0218] 多孔菌属(Polyporus),如采绒革盖菌(Polyporus versicolor),

[0219] 粘褶菌属(Gloeophyllum),如密粘褶菌(Gloeophyllum trabeum),

[0220] 卧孔菌属(Poria),如绵腐卧孔菌(Poria placenta);

[0221] 革盖菌属,如采绒革盖菌,

[0222] 韧革菌属(Stereum),如血痕韧革菌(Stereum sanguinolentum)。

[0223] 极特别优选地,根据本发明的组合物起对抗粘褶菌属、粉孢革菌属、革盖菌属、韧革菌属或卧孔菌属的物种的作用。非常特别优选地,根据本发明的组合物起对抗密粘褶菌、采绒革盖菌、革盖菌属、血痕韧革菌或绵腐卧孔菌的作用。

[0224] 此外,根据本发明有待使用的组合物起作用对抗破坏木材以及引起软腐病的子囊菌以及有关的半知菌,例如像:

[0225] 蜂窝芽胞菌属物种,例如格拉夫蜂窝孢子菌(Glenospora graphii),

[0226] 毛壳菌属物种,例如球毛壳菌,

[0227] 腐质霉属物种,例如灰腐质霉(Humicola grisea),

[0228] 彼得壳属物种,例如球毛壳菌,

[0229] 毛束霉属物种,例如螺旋毛束霉,

[0230] 油瓶霉属物种,例如可变油瓶霉,

[0231] 帚枝霉属物种,例如Sclerophoma pityophila,

[0232] 短梗霉属物种,例如出芽短梗霉菌。

[0233] 本发明进一步涉及工业材料,特别是木材、一种木料产品或木材-塑料复合材料,包括

[0234] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0235] 以及

[0236] b)以及至少一种化合物,该化合物选自下组,该组由以下各项组成:酚类、硼化合物类,具有化学式(II)的化合物

[0237] $((R^1R^2R^3R^4)N)_nX$ (II)

[0238] 其中

[0239] R^1和R^2可以是相同或不同的并且彼此独立地代表C_1-C_6-烷基,并且

[0240] R^3和R^4可以是相同或不同的并且彼此独立地选自下组,该组由以下各项组成:C_6-C_{22}-烷基、C_6-C_{22}-烯基、C_6-C_{24}-芳基、C_5-C_{20}-环烷基以及具有化学式(IV)的基团

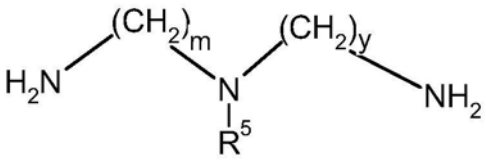
[0241] $-[CH_2-CH_2-O]_z-CH_2-CH_2-OH$ (IV)

[0242] 其中z=1、2、3、4、5、6、7、8、9或10,并且

[0243] X代表一个带n个电荷的阴离子,并且

[0244] n是一个大于零的整数,

[0245] 异噻唑啉酮、3-碘-2-丙炔基烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基环烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基芳基氨基甲酸酯以及具有化学式(III)的化合物

[0246] 

(III)

[0247] 其中

[0248] R^5代表C_8-C_{18}-烷基、C_8-C_{18}-烯基或C_5-C_{20}-环烷基，并且

[0249] m和y可以是相同或不同的并且代表数1、2、3、4、5或6，以及它们的酸加合物。

[0250] 本发明进一步涉及一种用于保护工业材料对抗微生物攻击和/或破坏的方法，其特征在于允许至少一种组合物在该微生物或其栖息地上起作用，该组合物包括：

[0251] a)戊苯吡菌胺以及其盐或酸加合物

[0252] 以及

[0253] b)以及至少一种化合物，该化合物选自下组，该组由以下各项组成：酚类、硼化合物类，具有化学式(II)的化合物

[0254] $((R^1R^2R^3R^4)N)_n\ X$ (II)

[0255] 其中

[0256] R^1和R^2可以是相同或不同的并且彼此独立地代表C_1-C_6-烷基，并且

[0257] R^3和R^4可以是相同或不同的并且彼此独立地选自下组，该组由以下各项组成：C_6-C_{22}-烷基、C_6-C_{22}-烯基、C_6-C_{24}-芳基、C_5-C_{20}-环烷基以及具有化学式(IV)的基团

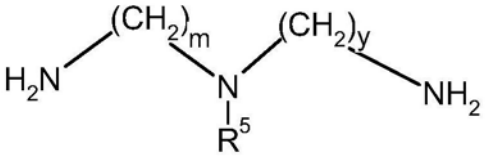
[0258] $-[CH_2-CH_2-O]_z-CH_2-CH_2-OH$ (IV)

[0259] 其中z＝1、2、3、4、5、6、7、8、9或10，并且

[0260] X代表一个带n个电荷的阴离子，并且

[0261] n是一个大于零的整数，

[0262] 异噻唑啉酮、3-碘-2-丙炔基烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基环烷基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基芳基氨基甲酸酯以及具有化学式(III)的化合物

[0263] 

(III)

[0264] 其中

[0265] R^5代表C_8-C_{18}-烷基、C_8-C_{18}-烯基或C_5-C_{20}-环烷基

[0266] m和y可以是相同或不同的并且代表数1、2、3、4、5或6，以及它们的酸加合物。

[0267] 其中还在此应用了以上提及的优选实施例。

[0268] 在根据本发明的方法中或根据本发明的用途中，这些组合物优选地通过涂漆、浸没、喷雾、浸渍或以不同的方式应用到工业材料上。

[0269] 对于木材，优选的是工业浸渍方法，例如真空、双真空、真空-压力或压力方法。

[0270] 可以例如通过以下来制备木材-塑料复合物：使用热能输入(特别是挤压或注入模塑)将木材粒子、热塑性聚合物以及该组合物混合。

[0271] 可以例如通过胶水合并法处理木材复合物。在此，将根据本发明的组合物(如果适当的话以胶液配制品形式)添加，并且以惯用方式将这个杀生物成品胶水应用到木屑中，特

别是使用喷嘴来应用(例如在木屑板或OSB板的情况下)或经由辊应用到单板中(例如在胶合板的情况下)。在表面方法中,将根据本发明的组合物(如果适当的话以配制品形式)喷雾到木料产品或使用辊来应用。

[0272] 根据本发明的组合物的使用浓度取决于所要控制的微生物的类型及出现情况并且还取决于所要保护的材料的组成。最佳的使用率可以通过一系列测试来确定。总体而言,使用浓度基于要保护的材料,在从按重量计0.001到5%,优选地从按重量计0.005到1.0%组合物以及任选地其他添加剂的范围内。

[0273] 在木材的工业保护中,例如应用从10到500g活性化合物/m^3木材,优选地从50到300g/m^3,以及任选地其他添加剂。

[0274] 令人惊讶地,我们已经发现了以协同方式对抗微生物的新颖组合物。这可以改进对工业材料的保护,并且降低必须使用的活性化合物的量。

具体实施方式

[0275] 以下实例用来通过举例说明本发明,并且不得解释为一种限制。

[0276] 实例

[0277] 协同测试

[0278] 从正被讨论的破坏木材的真菌菌落中打孔取出菌丝体碎片,并且在26℃下在含有麦芽提取物/蛋白胨的营养琼脂上孵育。比较具有和不具有活性化合物的情况下菌丝的生长。所规定的最小抑制浓度(MIC)是径向菌丝生长被完全抑制时的浓度。

[0279] 使用库尔(Kull)等人(F.C.库尔(Kull)、P.C.艾斯曼(Eismann)、H.D.西尔威斯维奇(Sylvestrowicz)、R.L.梅耶(Mayer),应用微生物学(Applied Microbiology)1961,9,538-541)所述的方法确定协同作用。应用以下关系:

[0280] $$\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} = SI$$

[0281] SI=1意味着相加作用

[0282] SI>1意味着拮抗作用

[0283] SI<1意味着协同作用

[0284] Q_a=物质A的浓度,是MIC

[0285] Q_b=物质B的浓度,是MIC

[0286] Q_A=在A/B的浓度中物质A的浓度,在这个浓度下微生物生长受到抑制

[0287] Q_B=在A/B的浓度中物质B的浓度,在这个浓度下微生物生长受到抑制

[0288] 实例1

[0289] 戊苯吡菌胺和3-碘-2-丙炔基N-丁基氨基甲酸酯(IPBC)的组合对抗破坏木材的有机体密粘褶菌

[0290]

	MIC对抗 密粘褶菌（ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.3	-
戊苯吡菌胺 ：IPBC 9 : 1	0.3	0.90
戊苯吡菌胺 ：IPBC 4 : 1	0.1	0.27
戊苯吡菌胺 ：IPBC 7 : 3	0.3	0.71
戊苯吡菌胺 ：IPBC 3 : 2	0.1	0.61
戊苯吡菌胺 ：IPBC 1 : 1	0.3	0.52
戊苯吡菌胺 ：IPBC 2 : 3	0.3	0.42
戊苯吡菌胺 ：IPBC 3 : 7	0.3	0.32
戊苯吡菌胺 ：IPBC 1 : 4	0.5	0.37
戊苯吡菌胺 ：IPBC 1 : 9	0.7	0.30
IPBC	10.0	-

[0291] 实例2

[0292] 戊苯吡菌胺和4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮(DCOIT)的组合对抗破坏木材的有机体绵腐卧孔菌

[0293]

	MIC对抗 绵腐卧孔菌 （ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.3	-
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 9 : 1	0.1	0.30
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 4 : 1	0.1	0.27
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 7 : 3	0.1	0.23
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 3 : 2	0.1	0.20
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 1 : 1	0.3	0.51
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 2 : 3	0.3	0.41
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 3 : 7	0.3	0.31
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 1 : 4	0.5	0.35
戊苯吡菌胺 ：DCOIT 1 : 9	1.0	0.38
DCOIT	20.0	-

[0294] 实例3

[0295] 戊苯吡菌胺和N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基-1,3-丙二胺(Lonzabac)的组合对抗破坏木材的有机体采绒革盖菌

[0296]

	MIC对抗 采绒革盖菌（ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.5	-
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 9 : 1	0.3	0.54
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 4 : 1	0.3	0.48
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 7 : 3	0.3	0.42
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 3 : 2	0.5	0.60
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 1 : 1	0.1	0.10
戊苯吡菌胺 ：Lonzabac 2 : 3	0.1	0.08
Lonzabac	30.0	-

[0297] 实例4

[0298] 戊苯吡菌胺和二癸基二甲基氯化铵(DDAC)的组合对抗破坏木材的有机体采绒革盖菌和绵腐卧孔菌

[0299]

		MIC（ppm）		SI	
		采绒革盖菌	绵腐卧孔菌	采绒革盖菌	绵腐卧孔菌
戊苯吡菌胺		0.1	0.1		
戊苯吡菌胺 ：DDAC	7 : 3	0.1	0.1	0.70	0.70
戊苯吡菌胺 ：DDAC	6 : 4	0.1	0.1	0.60	0.60
戊苯吡菌胺 ：DDAC	1 : 1	0.1	0.1	0.50	0.50
戊苯吡菌胺 ：DDAC	4 : 6	0.1	0.1	0.40	0.40
戊苯吡菌胺 ：DDAC	3 : 7	0.1	0.1	0.30	0.30
戊苯吡菌胺 ：DDAC	2 : 8	0.1	0.1	0.20	0.20
戊苯吡菌胺 ：DDAC	1 : 9	0.3	0.3	0.30	0.69
DDAC		60.0	100.0		

[0300]

[0301] 实例5

[0302] 戊苯吡菌胺和二癸基甲基聚(乙氧基)丙酸铵(DDA丙酸盐)的组合对抗破坏木材的有机体血痕韧革菌和绵腐卧孔菌

[0303]

		MIC（ppm）		SI	
		血痕韧革菌	绵腐卧孔菌	血痕韧革菌	绵腐卧孔菌
戊苯吡菌胺		3.0	0.3		
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	8：2	0.7	0.1	0.19	0.27
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	7：3	0.7	0.3	0.17	0.70
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	6：4	3.0	0.1	0.64	0.20
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	1：1	3.0	0.1	0.55	0.17
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	4：6	3.0	0.3	0.46	0.40
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	3：7	1.0	0.5	0.12	0.50
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	2：8	3.0	0.7	0.28	0.47
戊苯吡菌胺：DDA丙酸盐	1：9	3.0	0.7	0.19	0.24
DDA丙酸盐		30.0	100.0		

[0304] 实例6

[0305] 戊苯吡菌胺和氯化苄烷铵的组合对抗破坏木材的有机体绵腐卧孔菌

[0306]

	MIC对抗 绵腐卧孔菌 （ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.3	-
戊苯吡菌胺：氯化苄烷铵 1：1	0.3	0.50
戊苯吡菌胺：氯化苄烷铵 4：6	0.3	0.40
戊苯吡菌胺：氯化苄烷铵 3：7	0.5	0.50
戊苯吡菌胺：氯化苄烷铵 2：8	0.5	0.34
戊苯吡菌胺：氯化苄烷铵 1：9	1.0	0.34
氯化苄烷铵	100.0	-

[0307] 实例7

[0308] 戊苯吡菌胺和二癸基二甲基碳酸铵与二癸基二甲基碳酸氢铵的混合物(Carboquat)的组合对抗破坏木材的有机体血痕韧革菌和绵腐卧孔菌

[0309]

		MIC（ppm）		SI	
		血痕韧革菌	绵腐卧孔菌	血痕韧革菌	绵腐卧孔菌
戊苯吡菌胺		3.0	0.3		
戊苯吡菌胺：Carboquat	7：3	3.0	0.3	0.7	0.7
戊苯吡菌胺：Carboquat	6：4	1.0	0.3	0.2	0.6
戊苯吡菌胺：Carboquat	1：1	3.0	0.3	0.6	0.5
戊苯吡菌胺：Carboquat	4：6	3.0	0.3	0.5	0.4
戊苯吡菌胺：Carboquat	3：7	3.0	0.5	0.4	0.5
戊苯吡菌胺：Carboquat	2：8	3.0	1.0	0.3	0.7
Carboquat	7：3	30.0	30.0		

[0310] 实例8

[0311] 戊苯吡菌胺和氧化硼(B_2O_3)的组合对抗破坏木材的有机体单纯粉孢革菌

[0312]

	MIC对抗 单纯粉孢革菌（ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.7	-
戊苯吡菌胺：氧化硼 7：3	0.3	0.30
戊苯吡菌胺：氧化硼 6：4	0.5	0.43
戊苯吡菌胺：氧化硼 1：1	1.0	0.72
戊苯吡菌胺：氧化硼 4：6	0.7	0.40
氧化硼	100	-

[0313] 实例9

[0314] 戊苯吡菌胺和硼酸的组合对抗破坏木材的有机体采绒革盖菌和密粘褶菌

[0315]

		MIC（ppm）		SI	
		采绒革盖菌	密粘褶菌	采绒革盖菌	密粘褶菌
戊苯吡菌胺		0.1	0.3		
戊苯吡菌胺：硼酸	7：3	0.1	0.3	0.70	0.70
戊苯吡菌胺：硼酸	6：4	0.1	0.3	0.60	0.60
戊苯吡菌胺：硼酸	1：1	0.1	0.3	0.50	0.50
戊苯吡菌胺：硼酸	4：6	0.1	0.5	0.40	0.67
戊苯吡菌胺：硼酸	3：7	0.1	0.7	0.30	0.70
戊苯吡菌胺：硼酸	2：8	0.1	0.7	0.20	0.47
戊苯吡菌胺：硼酸	1：9	0.3		0.30	
硼酸		100.0	100.0		

[0316] 实例10

[0317] 戊苯吡菌胺:硼酸钠的组合对抗破坏木材的有机体绵腐卧孔菌

[0318]

	MIC对抗 绵腐卧孔菌 （ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.3	-
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 9：1	0.1	0.30
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 8：2	0.1	0.27
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 7：3	0.1	0.23
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 6：4	0.1	0.20
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 1：1	0.1	0.17
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 4：6	0.1	0.13
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 3：7	0.1	0.10
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 2：8	0.1	0.07
戊苯吡菌胺 ： 硼酸钠 1：9	0.5	0.17
硼酸钠	100.0	-

[0319] 实例11

[0320] 戊苯吡菌胺和邻苯基苯酚的组合对抗破坏木材的有机体密粘褶菌

[0321]

	MIC对抗 密粘褶菌（ppm）	SI
戊苯吡菌胺	0.7	-
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 7 : 3	0.7	0.70
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 6 : 4	0.5	0.43
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 1 : 1	1.0	0.72
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 4 : 6	0.7	0.41
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 3 : 7	0.7	0.31
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 2 : 8	1.0	0.30
戊苯吡菌胺 ： 邻苯基苯酚 1 : 9	3.0	0.47
邻苯基苯酚	60.0	-