

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 43/42

/(A01N43/42,47:

14,47: 12,47: 04,

43: 90,43: 88,43:

653,37: 24)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00810584.7

[43]公开日 2002 年 7 月 31 日

[11]公开号 CN 1361663A

[22]申请日 2000.7.7 [21]申请号 00810584.7

[30]优先权

[32]1999.7.20 [33]DE [31]19933938.4

[86]国际申请 PCT/EP00/06470 2000.7.7

[87]国际公布 WO01/05228 德 2001.1.25

[85]进入国家阶段日期 2002.1.18

[71]申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72]发明人 S·杜茨曼 K·斯滕策

A·毛勒-马赫尼克

U·瓦亨多夫-纽曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

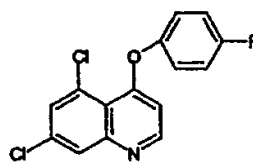
代理人 张元忠 邵红

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 杀真菌活性化合物组合物

[57]摘要

本发明涉及含有下述成分的新的活性化合物组合物,右式的5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉和说明书中所列的组(1)-(8)的活性物质。这些活性物质的新组合物具有非常好的杀真菌活性



(I)

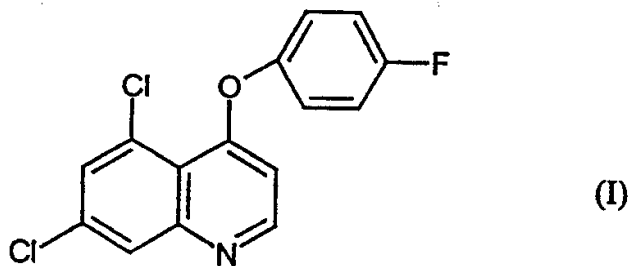
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 杀真菌组合物,其特征在于它们含有下述组成的活性化合物组合物以及填充剂和/或表面活性剂

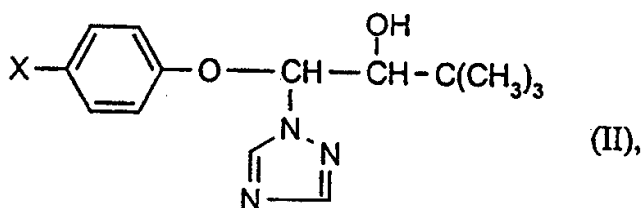
下式的 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉

5



和

(1) 下式的三唑衍生物



10

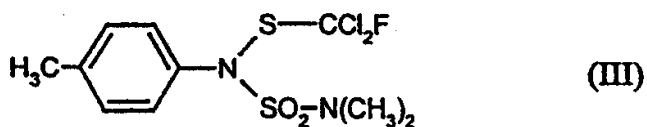
其中

X 代表氯或苯基,

或

(2) 下式的 N-二氯-氟-甲硫基-N',N'-二甲基-N-对甲苯基磺酰胺

15 胺

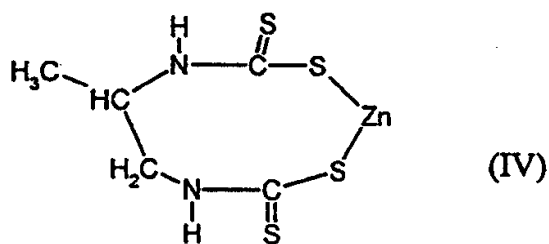


(甲苯氯磺胺)

或

20

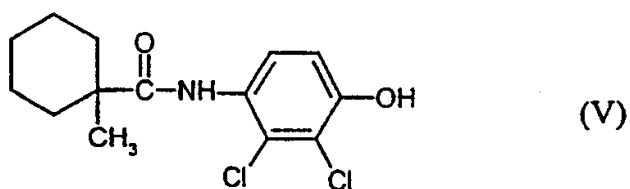
(3) 下式的丙烯-1,2-双-(二硫代氨基甲酸)锌



(丙森锌)

或

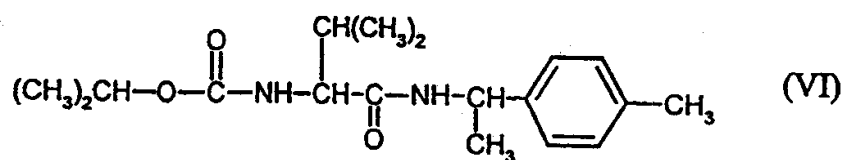
5 (4) 下式的苯胺衍生物



(Fenhexamid)

或

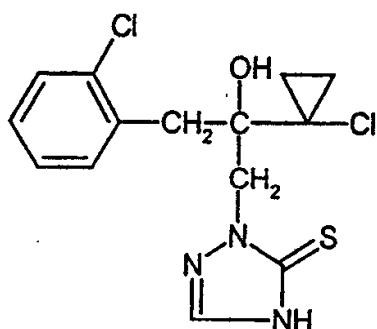
10 (5) 下式化合物



(Iprovalicarb)

或

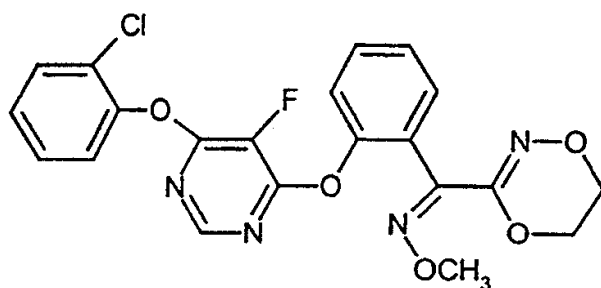
15 (6) 下式的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-
2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮



(VII)

或

(7) 下式化合物

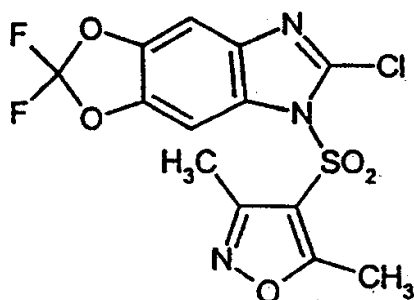


(VIII)

5

或

(8) 下式的苯并咪唑衍生物



(IX)

2. 根据权利要求1的组合物, 其特征在于, 在活性化合物组合物中, 式(I)活性化合物与下述化合物的重量比为

- 与组(1)活性化合物的重量比为 1:0.1-1:10,
- 与组(2)活性化合物的重量比为 1:1-1:50,
- 与组(3)活性化合物的重量比为 1:1-1:50,
- 与组(4)活性化合物的重量比为 1:0.1-1:10,
- 与组(5)活性化合物的重量比为 1:0.1-1:10,

- 与组(6)活性化合物的重量比为 1:0.1-1:10,
- 与组(7)活性化合物的重量比为 1:0.5-1:10, 以及
- 与组(8)活性化合物的重量比为 1:0.5-1:10.

3. 防治真菌的方法, 其特征在于将权利要求 1 的活性化合物组合
5 物作用于真菌和/或其生长环境。

4. 权利要求 1 活性化合物组合物防治真菌的用途。

5. 制备杀真菌组合物的方法, 其特征在于将根据权利要求 1 的活性化合物组合物与填充剂和/或表面活性物质混合。

说明书

杀真菌活性化合物组合物

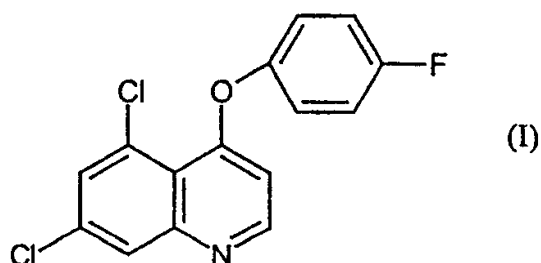
5 本发明涉及新的活性化合物组合物,其中一方面含有已知的 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉,另一方面含有其它已知的杀真菌活性化合物,并且上述组合物特别适用于控制植物病原真菌。

已知 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉具有杀真菌活性(参见 EP-A 0 326 330)。虽然该物质具有很好的杀菌活性;然而在低施用量时,某些情况下其效果则不能令人满意。

10 而且,已知 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉与其它已知杀真菌活性化合物的某些组合物可用于控制真菌(参见 EP-A 0 326 330, W096/18 299 和 W098/51 146)。然而,上述混合物的活性也不总是能令人满意。

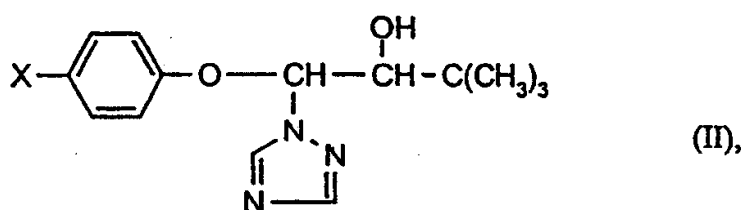
15 目前已发现新的活性化合物组合物具有很好的活性,这些组合物包括

下式的 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉



和 (喹氧灵)

20 (1) 下式的三唑衍生物

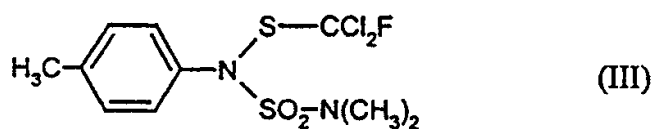


其中

X 代表氯或苯基,

或

(2) 下式的 N-二氯-氟-甲硫基-N', N'-二甲基-N-对甲苯基磺酰胺

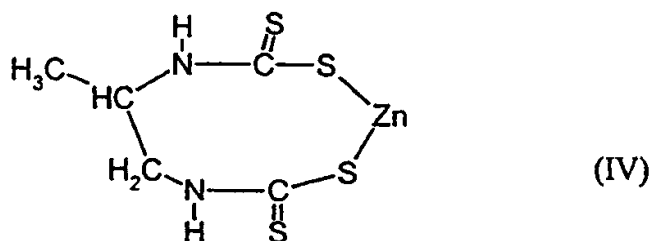


5

(甲苯氟磺胺)

或

(3) 下式的丙烯-1, 2-双-(二硫代氨基甲酸)锌

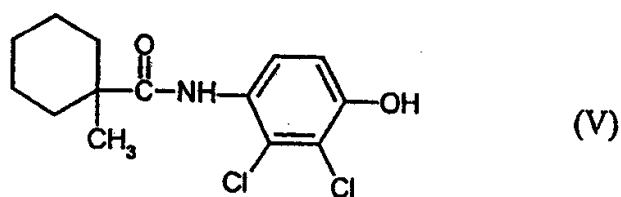


10

(丙森锌)

或

(4) 下式的苯胺衍生物

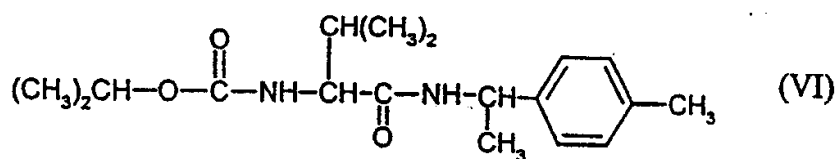


15

(Fenhexamid)

或

(5) 下式化合物

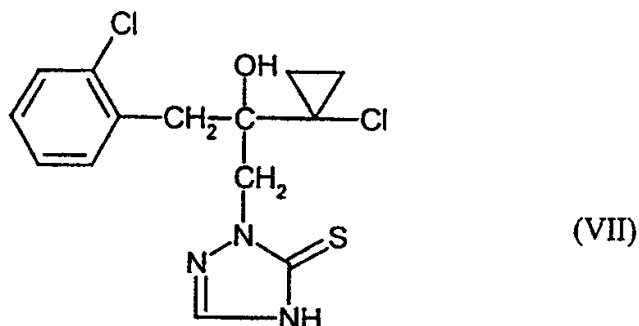


20

(Iprovalicarb)

或

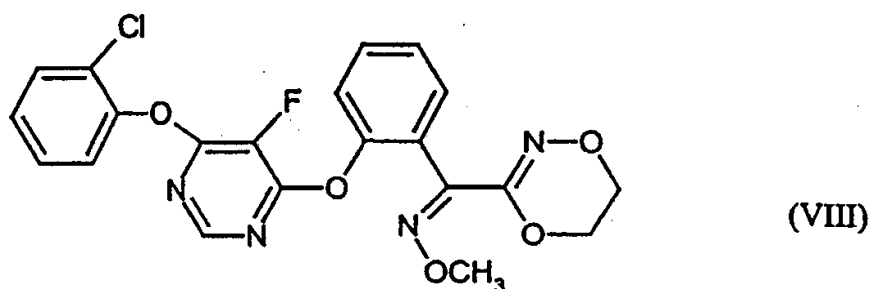
(6) 下式的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮



5

或

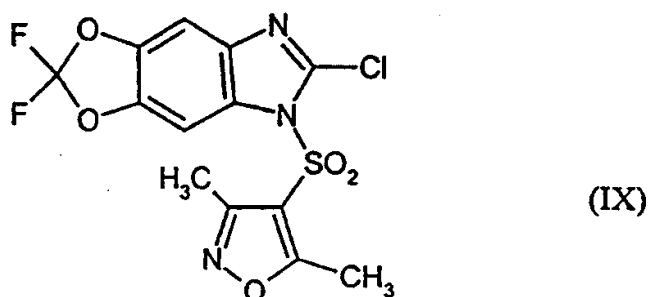
(7) 下式化合物



10

或

(8) 下式的苯并咪唑衍生物

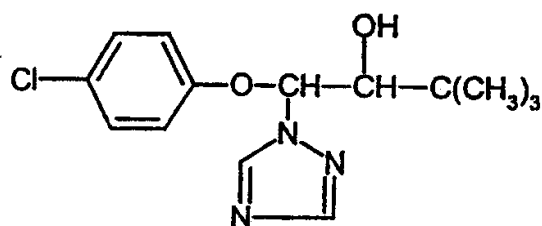


令人惊奇地, 本发明活性化合物组合物的杀真菌活性显著大于每一种活性化合物的活性总和。因此, 获得意想不到的真正的增效作用, 而不仅仅是加合作用。

式(I)的 5,7-二氯-4-(4-氯-苯氧基)-喹啉是已知的(参见 EP-A 0 326 330)。

式(II)包括下述化合物

5 下式的 1-(4-氯-苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-丁-2-醇

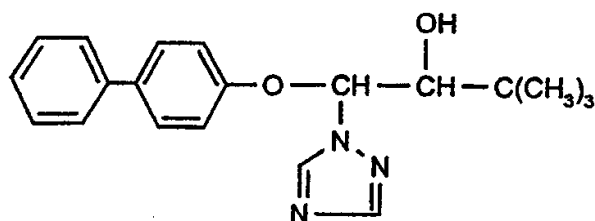


(IIa)

(三唑醇)

和

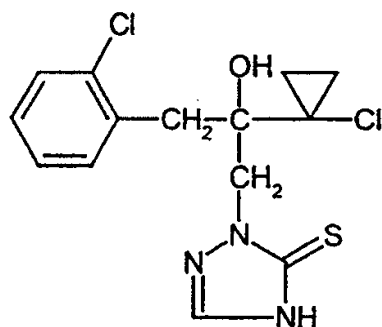
10 下式的 1-(4-苯基-苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-丁-2-醇



(IIb)

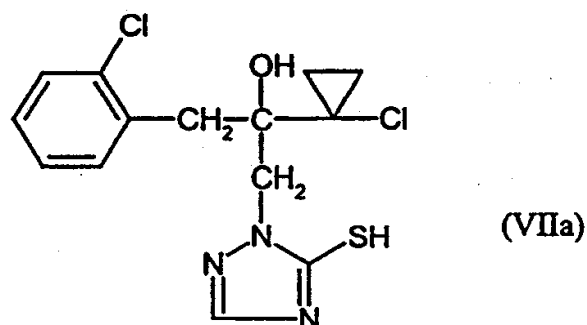
(双苯三唑醇)

15 下式的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氯-[1,2,4]-三唑-3-硫酮可以以“硫羰”形式存在



(VII)

或下式化合物的互变异构的“巯基”形式存在



为简便起见,每种情况下所示的仅是“硫羰”形式。

5 除了式(I)的 5,7-二氯-4-(4-氟-苯氧基)-喹啉外,本发明活性化合物组合物中存在的其它杀真菌组分也是已知的。具体地,这些活性化合物公开在下述出版物中:

(1) 式(II)化合物

DE-A 2 324 010

10 (2) 式(III)化合物

Pesticide Manual, 第 11 版, 第 1208 页

(3) 式(IV)化合物

Pesticide Manual, 第 11 版, 第 608 页

(4) 式(V)化合物

15 EP-A 0 339 418

(5) 式(VI)化合物

EP-A 0 472 996

(6) 式(VII)化合物

WO 96/16048

20 (7) 式(VIII)化合物

EP-A 0 882 043

(8) 式(IX)化合物

WO 97/06171

除式(I)活性化合物以外,本发明活性化合物组合物包含选自组

25 (1)-(8)化合物中的至少一种活性化合物。

如果在本发明活性化合物组合物中,活性化合物以一定的重量比例存在,则增效作用特别明显。但是,活性化合物组合物中活性化合物

的重量比可在相对宽的范围内变化。通常，

每重量份的式(I)活性化合物，使用

0.1-10 重量份，优选 0.2-5 重量份的组(1)活性化合物，

1-50 重量份，优选 2-10 重量份的组(2)活性化合物，

5 1-50 重量份，优选 2-10 重量份的组(3)活性化合物，

0.1-10 重量份，优选 0.2-5 重量份的组(4)活性化合物，

0.1-10 重量份，优选 0.2-5 重量份的组(5)活性化合物，

0.1-10 重量份，优选 0.2-5 重量份的组(6)活性化合物，

0.05-10 重量份，优选 0.1-5 重量份的组(7)活性化合物和/或

10 0.05-10 重量份，优选 0.1-5 重量份的组(8)活性化合物。

本发明的活性化合物组合物具有非常好的杀真菌活性，并可用来控制植物病原真菌，如根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲、半知菌纲等。

15 本发明的活性化合物组合物特别适于防治，如白粉菌属，柄锈菌属和壳针孢属真菌引起的禾谷类作物病害，以及用于防治葡萄栽培中发生的由如钩丝壳霉属，单轴霉属和葡萄孢属真菌引起的病害，还可用于防治双子叶作物的白粉病和霜霉病以及叶斑病的致病微生物。

20 植物对控制植物病害所需浓度的活性化合物组合物的良好的耐受性，使得用其处理植物的地上部分、植物的繁殖根茎和种子，以及植物生长的土壤成为可能。本发明活性化合物组合物可作为叶面施用，还可用于拌种。

本发明活性化合物组合物可被转化成为常规的制剂，如液剂，乳剂，悬浮剂，粉剂，泡沫剂，糊剂，颗粒剂，气雾剂，在聚合物中的微细胶囊和种子包衣组合物，以及超低容量弥雾剂（UIV-Formulieren）。

25 这些制剂是以已知方法生产的，例如，通过将活性化合物或活性化合物组合物与填充剂，即液体溶剂，加压液化气体，和/或固体载体混合而生产，制剂中可任意选择的使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂，和/或成泡剂。在使用水作为填充剂的情况下，例如，也可使用有机溶剂作为助溶剂。适当的液体溶剂主要有：芳香烃类，如二甲苯，甲苯或烷基萘，氯代芳烃类和氯代脂肪烃类，如氯苯，二氯乙烷或二氯甲烷，脂肪烃类，如环己烷或链烷烃，例如石油馏份，醇类，如丁醇或乙二醇及其醚和酯类，酮类，如丙酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮或环己酮，

30

强极性溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷以及水。液化气体填充剂或载体中液体意为在室温和大气压下是气体的液体,例如气雾推进剂,如丁烷,丙烷,氮和二氧化碳。适当的固体载体有:例如,天然矿物粉末如高岭土,粘土,滑石,白垩,石英,硅镁土,蒙脱土或硅藻土,和合成矿物粉末如高分散二氧化硅,氧化铝和硅酸盐。适合颗粒剂的固体载体有:例如粉碎和分级的天然岩石如方解石,大理石,浮石,海泡石和白云石,以及无机和有机粉末的合成颗粒,和有机材料的颗粒如锯末,坚果壳,玉米穗茎和烟草茎。适当的乳化剂和/或成泡剂有:例如非离子和阴离子乳化剂,如聚氧乙烯脂肪酸酯,聚氧乙烯脂肪醇醚,例如烷基芳基聚乙二醇醚,烷基磺酸盐,烷基硫酸盐,芳基磺酸盐以及蛋白水解产物。适合的分散剂有:例如木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

在制剂中还可使用粘着剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状天然和合成聚合物,如阿拉伯树胶,聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯,以及天然磷脂,如脑磷脂和卵磷脂,和合成磷脂。其它的添加剂可以是矿物油和植物油。

可以使用的着色剂如无机颜料,例如氧化铁,氧化钛和普鲁士兰,和有机染料,如茜素染料,偶氮染料和金属酞菁染料,和痕量营养物,例如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

制剂中通常含有按重量计0.1%-95%,优选按重量计0.5%-90%的活性化合物。

制剂中,本发明的活性化合物组合物可以与其它已知活性化合物的混合物的形式存在,其它已知活性化合物如杀真菌剂,杀虫剂,杀螨剂和除草剂,以及与肥料和植物生长调节剂的混合物。

本发明活性化合物组合物可以其本身或其制剂形式使用,或以其制备形式使用,如现混现用溶液,乳油,乳液,悬浮液,可湿性粉剂,可溶粉和颗粒剂。以常规方法使用本发明组合物,例如泼浇,喷雾,弥雾,撒播,涂抹,干式包衣,微湿包衣,湿式包衣,浆液包衣或包覆。

使用本发明活性化合物组合物时,根据施用方式施用量可在较宽的范围内变化。在处理植物体时,活性化合物组合物的施用量通常为0.1至10,000g/ha,优选10至1000g/ha。在处理种子时,活性化合物组合物的施用量通常为每公斤种子需要0.001至50g,优选0.01至10g的活性化合物组合物。在处理土壤时,活性化合物组合物的施用

量通常为 0.1 至 10,000g/ha, 优选 1 至 5000g/ha.

从下述实施例中可以看到本发明活性化合物组合物的良好的杀真菌活性。在单独的活性化合物显示出弱的杀真菌活性的同时, 组合物的活性超过了化合物活性的简单加合。

- 5 如果, 活性化合物组合物的杀真菌活性大于单独使用时的活性化合物的活性总和, 则认为杀菌剂总具有增效作用。

两种活性化合物的特定组合物的预期活性可通过 S. R. Colby 公式如下计算 (“Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations”, Weeds 15, (1967), 20-22)

- 10 如果

X 表示活性化合物 A 在 m g/ha 施用量时的活性

Y 表示活性化合物 B 在 n g/ha 施用量时的活性

E 表示活性化合物 A 和 B 在 m 和 n g/ha 施用量时的活性
则

- 15

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

这里, 活性用%表示。0% 表示相当于对照的活性, 而 100%活性表示未观察到侵染。

- 20 如果实际观测的杀真菌活性超出计算值, 则组合物的活性是超加合的, 即存在增效作用。在这种情况下, 实际观测的活性必须大于由上述公式计算的预期活性 (E) 的数值。

用下述实施例解释本发明。

实施例

实施例 1

- 25 杀单丝壳菌属真菌 (Sphaerotheca) 试验(黄瓜)/保护作用

溶剂: 47 重量份丙酮

乳化剂: 3 重量份烷基-芳基聚乙二醇醚

- 30 为了制备活性化合物的适合的制剂, 将 1 重量份的活性化合物或活性化合物组合物与预定量的溶剂和乳化剂混合, 并将浓缩物用水稀释到所需浓度, 或将活性化合物或活性化合物组合物的商品制剂用水稀释到所需浓度。

为了试验保护活性,用预定施用量的活性化合物制剂喷雾幼苗。喷雾层干燥后,用苍耳单丝壳菌(*Sphaerotheca fuliginea*)的孢子水悬液接种植物。然后将植物放置在约 23℃ 和相对大气湿度约 70% 的温室中。

- 5 接种 10 天后进行评价。在评价中,0%表示活性水平与对照相同,100%活性表示未观察到侵染。

活性化合物,施用量和试验结果见下述表。

表1

单丝壳菌属试验(黄瓜)/保护作用

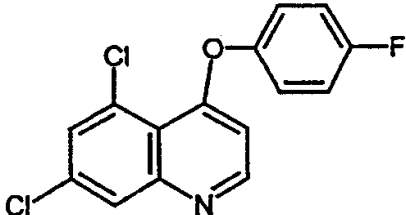
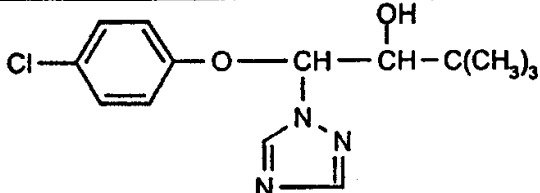
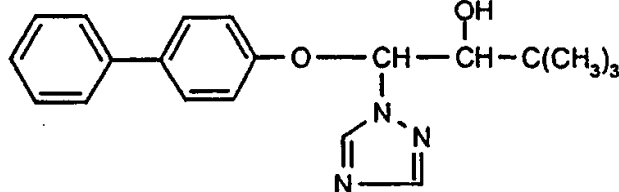
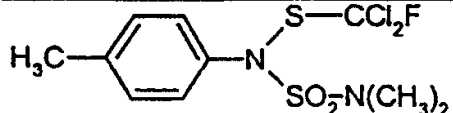
活性化合物	活性化合物 施用量,以 g/ha表示	活性, 以%表示
已知的		
 (I)	10 5	63 57
 (IIa)	5	63
 (IIb)	10	27
 (III)	50	0

表1 (续)

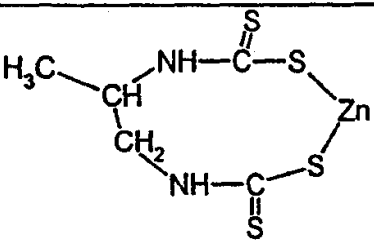
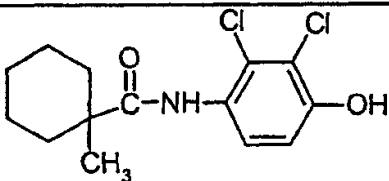
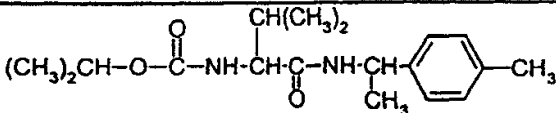
单丝壳菌属试验(黄瓜)/保护作用			
活性化合物	活性化合物 施用量,以 g/ha表示	活性, 以%表示	
 (IV)	50	0	
 (V)	10	0	
 (VI)	10	0	
<u>本发明:</u> (I) } + } (IIa) } 1:1	5 } + } 5 }	观测 92	计算*) 84

表1 (续)

单丝壳菌属试验(黄瓜)/保护作用			
活性化合物	活性化合物 施用量,以 g/ha表示	活性, 以%表示	
(I) + (IIb) 1:1	10 + 10	95	73
(I) + (III) 1:5	10 + 50	93	63
(I) + (IV) 1:5	10 + 50	87	63
(I) + (V) 1:1	10 + 10	90	63
(I) + (VI) 1:1	10 + 10	90	63

*) 观测 = 观测活性

计算 = 使用 Colby 公式计算的活性

实施例 2

5 白粉菌的杀菌试验(大麦)/治疗作用

溶剂: 10 重量份 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂: 0.6 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

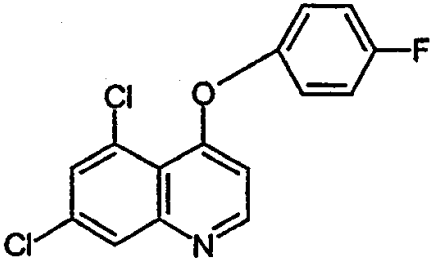
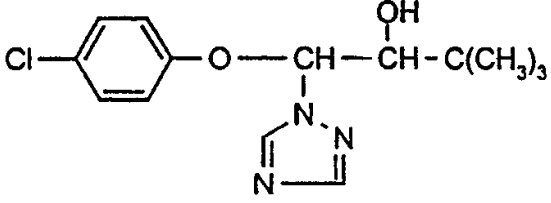
为了制备活性化合物的适合的制剂,将 1 重量份的活性化合物或活性化合物组合物与预定量的溶剂和乳化剂混合,并将浓缩物用水稀释到所需浓度,或将活性化合物或活性化合物组合物的商品制剂用水稀释到所需浓度。

- 5 为了试验治疗活性,用禾白粉菌 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*) 的孢子向幼苗喷粉。接种 48 小时后,用活性化合物制剂以预定施用量喷雾植物。

将植物放置在约 20℃ 和相对大气湿度约 80% 的温室中,以促进白粉菌孢子的发育。

- 10 接种 7 天后进行评价。在评价中,0% 表示活性水平与对照相同,100% 活性表示未观察到侵染。

活性化合物,施用量和试验结果见下述表。

白粉菌试验(大麦)/治疗作用		
活性化合物	活性化合物 施用量,以 g/ha表示	活性, 以%表示
<u>已知的:</u>  (I)	25 6,25	57 43
 (IIa)	25	93
<u>本发明:</u> (I) } + } (IIa) } 1:1	12,5 } + } 12,5 }	100
(I) } + } (IIa) } 1:3	6,25 } + } 18,75 }	100

实施例 3

疫霉属真菌试验(番茄)/保护作用

溶剂: 47 重量份丙酮

乳化剂: 3 重量份烷基-芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的适合的制剂,将 1 重量份的活性化合物或活性化合物组合物与预定量的溶剂和乳化剂混合,并将浓缩物用水稀释到所需浓度,或将活性化合物或活性化合物组合物的商品制剂用水稀释到所需浓度。

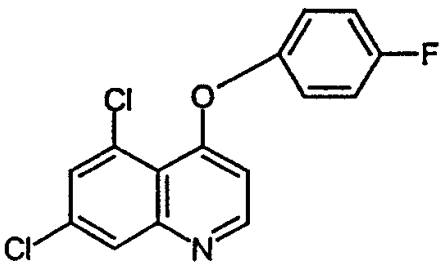
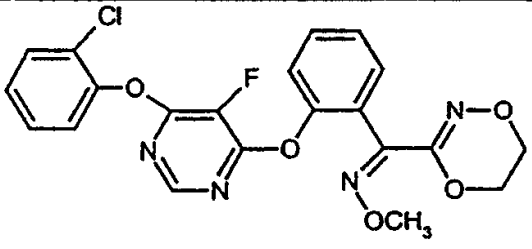
为了试验保护活性,用预定施用量的活性化合物制剂喷雾幼苗。

- 10 喷雾层干燥后,用蔓延疫霉 (*Phytophthora infestans*) 的孢子水悬液接种植物。然后将植物放置在约 20℃ 和相对大气湿度 100% 的培育室中。

接种 3 天后进行评价。在评价中,0%表示活性水平与对照相同,100%活性表示未观察到侵染。

- 15 活性化合物,施用量和试验结果见下述表。

表3

疫霉属真菌试验(番茄)/保护作用			
活性化合物	活性化合物施用量,以g/ha表示	活性, 以%表示	
<u>已知的:</u>  (I)	5	4	
 (VIII)	5	45	
<u>本发明:</u> (I) + (VIII) 1:1	5 + 5	<u>观测</u> 65	<u>计算*)</u> 47

*) 观测 = 观测活性

计算 = 使用 Colby 公式计算的活性