

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 6 月 26 日 (26.06.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/094535 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 277/70 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 43/48 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/088245
- (22) 国际申请日: 2013 年 11 月 30 日 (30.11.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2012105538666 2012 年 12 月 19 日 (19.12.2012) CN
- (71) 申请人: 河南省新乡市农业科学院 (HENAN XINXIANG ACADEMY OF AGRICULTURE SCIENCES) [CN/CN]; 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。
- (72) 发明人: 王振军 (WANG, Zhenjun); 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。 张栩 (ZHANG, Xu); 中国河南省新乡市红旗区新二街

518 号, Henan 453003 (CN)。 王利敏 (WANG, Limin); 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。 刘红彦 (LIU, Hongyan); 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。 李梦娇 (LI, Mengjiao); 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。 程森祥 (CHENG, Senxiang); 中国河南省新乡市红旗区新二街 518 号, Henan 453003 (CN)。

(74) 代理人: 郑州联科专利事务所 (普通合伙) (ZHENGZHOU LIANKE PATENT AGENCY (COMMON PARTNERSHIP)); 中国河南省郑州市金水区红专路 58 号, Henan 450002 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[见续页]

(54) Title: 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE MANGANESE ZINC, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 2-巯基苯并噻唑锰锌及其制备方法、应用

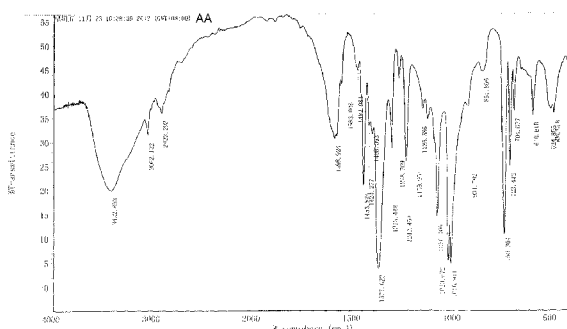
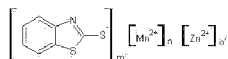


图 1 / FIG.1

AA FRIDAY, 23 NOVEMBER 16:38:39 2012 (GMT +08:00)

图 1 / FIG.1

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of agricultural fungicides. Disclosed are 2-mercaptobenzothiazole manganese zinc, preparation method therefor and application thereof. The chemical structure of 2-mercaptobenzothiazole manganese zinc is showed as the above formula, wherein m, n and n' are a positive whole number, $m = 2(n+n')$, $n \geq n'$, and $n: n' = 1:1-9:1$. Weighed are materials according to the stoichiometric ratio of target products. 2-mercaptobenzothiazole is dissolved in sodium hydroxide solution. The aqueous solution of water-soluble manganese salts and water-soluble zinc salts solution are successively added to 2-mercaptobenzothiazole sodium solution under stirring, standing, filtering and washing with water to obtain cake, and then vacuum drying it to obtain 2-mercaptobenzothiazole manganese zinc. The present 2-mercaptobenzothiazole manganese zinc may be used as an agricultural fungicide. On the surface of solid particles presents 2-mercaptobenzothiazole manganese complex with zinc to form a stable complex of 2-mercaptobenzothiazole manganese zinc. Tests show that the complex has excellent effect for controlling a plurality of diseases including an apple alternaria leaf spot, a pear scab, an apple ring rot and an apple anthracnose and the like.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/094535 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明属于农用杀菌剂技术领域, 公开了一种 2-巯基苯并噻唑锰锌及其制备方法、应用。2-巯基苯并噻唑锰锌, 化学结构式如上所示。其中 m 、 n 、 n' 为正整数, 并且 $m=2(n+n')$, $n \geq n'$, $n:n'=1:1 \sim 9:1$ 。按目标产物的化学计量比备料; 2-巯基苯并噻唑溶于氢氧化钠溶液; 将水溶性锰盐的水溶液、水溶性锌盐的水溶液依次加入 2-巯基苯并噻唑钠溶液中, 搅拌混匀, 静置、过滤, 水洗得滤饼; 真空干燥滤饼, 即得 2-巯基苯并噻唑锰锌。本发明的 2-巯基苯并噻唑锰锌可以作为农用杀菌剂。本发明在 2-巯基苯并噻唑锰固体颗粒表层络合锌, 从而形成了一类稳定的 2-巯基苯并噻唑锰和锌的络合物。试验表明, 该络合物对苹果斑点落叶病、梨黑星病、苹果轮纹病、苹果炭疽病等多种病害具有优异的防治效果。

2-巯基苯并噻唑锰锌及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明属于农用杀菌剂技术领域，具体涉及一种 2-巯基苯并噻唑锰锌及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 代森锰锌(mancozeb)是一种广谱、保护性的有机硫杀菌剂，为代森锰和锌离子的配位络合物，1961 年由美国罗门哈斯(Rohm & Hass)公司开发。代森锰锌毒性低，杀菌谱广，可单独使用，也可与许多内吸性杀菌剂混用，不但使原有杀菌谱扩大，还能与内吸剂互补，提高药效，延缓抗药性，是一种优良的保护剂，目前应用面积广阔，是杀菌剂中的重要品种之一。但是，代森锰锌也有一些不足，有研究发现，代森锰锌代谢物中含有亚乙环硫脲(ETU)，该化合物具有致癌性，同时影响甲状腺功能，对人类健康和环境安全具有潜在威胁。出于食品安全的考虑，禁止生产和使用代森锰锌是大势所趋。代森锰锌在幼花幼果期使用容易产生药害，限制了其使用时期。代森锰锌经过多年连续的大面积使用，其防制效果已经下降。

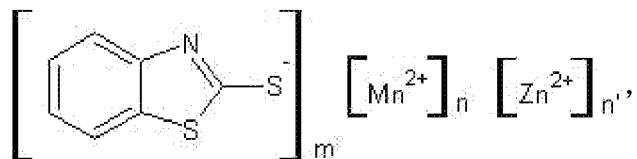
[0003] 2-巯基苯并噻唑具有良好的抑菌效果，但是由于 2-巯基苯并噻唑储存不稳定，并且在应用过程中释放锰离子过快，从而对农作物叶片造成伤害等原因，使其难以实际用作杀菌剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种 2-巯基苯并噻唑锰锌及其制备方法、应用，本发明的 2-巯基苯并噻唑锰锌不但储存稳定而且具有良好的抑菌防病效果。

[0005] 为实现上述目的，本发明采取的技术方案如下：

2-巯基苯并噻唑锰锌，化学结构式为：



其中 m 、 n 、 n' 为正整数，并且 $m=2(n+n')$ ， $n \geq n'$ ， $n:n' = 1:1 \sim 9:1$ 。

[0006] 制备方法，步骤如下：

- (1) 按目标产物的化学计量比备料；
- (2) 将 2-巯基苯并噻唑溶于氢氧化钠溶液；

(3) 将水溶性锰盐的水溶液、水溶性锌盐的水溶液，搅拌下依次加入 2-巯基苯并噻唑钠溶液中，搅拌混匀，静置、过滤，水洗得滤饼，其中的水溶性锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰、醋酸锰中的一种或几种；水溶性锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、醋酸锌中的一种或几种；

(4) 真空干燥滤饼，即得 2-巯基苯并噻唑锰锌。

[0007] 本发明的 2-巯基苯并噻唑锰锌可以作为农用杀菌剂。

[0008] 进一步，所述农用杀菌剂的防治对象为苹果斑点落叶病、梨黑星病、苹果轮纹病或苹果炭疽病。

[0009] 所述农用杀菌剂为粉剂、可湿性粉剂、颗粒剂或胶悬剂。

[0010] 优选地，2-巯基苯并噻唑锰锌与润湿分散剂、填充剂混合，研磨过筛，制得可湿性粉剂，其中，2-巯基苯并噻唑锰锌占 30-90wt%、润湿分散剂占 0-20wt%、填充剂占 0-65wt%。所述润湿分散剂为十二烷基苯磺酸钙、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、聚氧乙烯基脂肪酸酯、聚氧乙烯基脂肪酸醇、聚氧乙烯基脂肪酸胺、乙氧基蓖麻油、木质素磺酸钠（钾）、羧甲基醇、聚乙烯醇、聚乙烯酯中的一种或几种；所述填充剂为硅藻土、粘土、石膏、滑石粉、高岭土、白炭黑中的一种或几种。

[0011] 另外，本发明的 2-巯基苯并噻唑锰锌不但可以单独使用，还可以与一种及一种以上的杀菌剂或杀虫剂混合配成二元或三元混合制剂。混合制剂中，2-巯基苯并噻唑锰锌占 1-99wt%。所述杀菌剂为克菌丹、灭菌丹、代森锌、代森锰锌、福美双、敌菌丹、异菌脲、甲级菌核利、甲乙菌核利、己唑醇、晴菌唑、戊唑醇、戊菌隆、霜脲氰、双胍辛醋酸盐、硫菌威、乙霉威、环菌胺、酯菌脲、烯唑醇、氟酰胺、多菌灵、苯菌灵、三唑酮、环唑醇、甲基托布津、土菌消、丁苯吗啉、霜霉威、甲霜灵、苯霜灵、恶酰胺、黄菌威、啉斑肟、苯锈啉、TH-164、BAS480F、BAS490F、ICI5504、RH7592、MON24000、GCA219417、XRD-563、嘧菌胺、烯酰吗啉、拌种咯、拌种强、丙环唑、百菌清、硫酸铜、抑菌灵、乙磷铝或恶霉灵；所述杀虫剂为二嗪农、溴螨酯、三氯杀螨醇、甲基 1605、1605、杀螟松、地亚农、毒死蜱、RH7988、RH5992、灭多威、杀虫单、杀虫双、巴丹、西维因、氯菊酯、氯氰菊酯、胺菊酯、七佛菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟虫脲、杀虫隆、定虫隆、啉啉酯（NNI850）、MK239、AC303630（吡咯类化合物）、吡虫啉（NTN33893）、ICIA5682、Fipronil、NI-25、CGA215944、TIA304、GR-572、CGA157419、CGA184699、PH-7023、XRD-473、双氧威、啉啉醚、杀螨隆、啉啉灵（NC129）、NC170、NC184、NC196、SU8801、四螨嗪、阿维菌素、氯虫苯甲酰胺。

[0012] 本发明在 2-巯基苯并噻唑锰固体颗粒表层络合锌，从而形成了一类稳定的 2-巯基苯并噻唑锰和锌的络合物。试验表明该络合物对苹果斑点落叶病、梨黑星病、苹果轮纹病、苹果炭疽病等多种病害具有优异的防治效果。

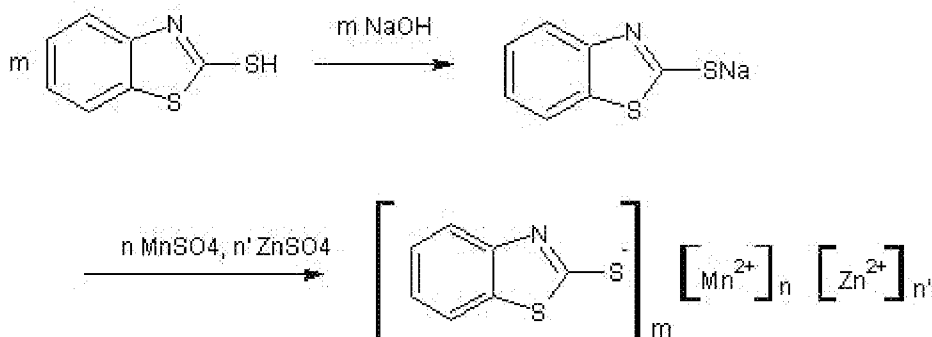
附图说明

[0013] 图 1：实施例 1 产物的红外光谱图。

具体实施方式

[0014] 实施例 1

2-巯基苯并噻唑锰锌的制备：



把氢氧化钠 8.0 g (0.2 mol) 溶于 200 ml 蒸馏水中，搅拌下，将 2-巯基苯并噻唑 33.4 g (0.2 mol) 加入到氢氧化钠溶液中，搅拌使其充分溶解，得到 2-巯基苯并噻唑钠溶液。

[0015] 把硫酸锰 11.38 g (0.066 mol) 与 50 ml 水配制的硫酸锰水溶液逐滴加于 2-巯基苯并噻唑钠溶液中，在 20~30 min 之内滴加完毕，控温在 20~30℃，搅拌 0.5~1 h。

[0016] 将七水硫酸锌 9.88 g (0.034 mol) 溶于 50 ml 蒸馏水，得到硫酸锌的水溶液，在搅拌下将硫酸锌的水溶液逐滴加入上述 2-巯基苯并噻唑钠-硫酸锰悬浮液中，滴加完毕，控温在 20~25℃，继续搅拌 0.5~1 h，静止 1~2 h，过滤，水洗 1-2 遍，得到白色沉淀物，真空干燥，得到白色固体 2-巯基苯并噻唑锰锌 36.4 g。

[0017] 成分分析： ICP, Mn, 10.05 %; Zn, 6.11%; HPLC, 2-巯基苯并噻唑, 82.4%，计算值 83.8%。 IR KBr cm^{-1} (见图 1): 3062, 2923, 1598, 1453, 1377, 1313, 1278, 1242, 1086, 1029, 1016, 750, 723, 704, 610。

[0018] 2-巯基苯并噻唑锰锌经与润湿分散剂、填充剂等混合，研磨、过 320 目筛即得制得 50wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂。物料可以采取如下配比：2-巯基苯并噻唑锰锌 50.0 wt%、十二烷基苯磺酸钙 3.0 wt%、木素磺酸钠 5.0 wt%、硅藻土 42.0 wt%。

[0019] 将制成的 50wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂进行抑菌试验测定，以空白（清水）为空白对照，以 50wt% 多菌灵可湿性粉剂作参照样，供试菌株为苹果斑点落叶病菌，由河南省农科院植保所提供。病菌在试验前活化（把 4℃ 存放的病菌接种在合适的培养基上培

养，使它繁殖并恢复原有的致病能力）两次，所用培养基为 PDA 培养基（马铃薯葡萄糖琼脂培养基），培养基组成为：去皮土豆 200 克、葡萄糖 15 克、琼脂粉 10 克、蒸馏水 1000ml，按照常规方法配制。接菌试验在超净工作台上进行，接菌后的培养皿立即放入恒温培养箱中，温度为 28℃，5 天后，空白对照培养皿长满菌丝时调查。抑菌效果统计结果如表 1 所示。

[0020] 表 1 苹果斑点落叶病菌抑菌试验

表 1 苹果斑点落叶病菌抑菌试验

供试药剂	浓度（ppm）（折纯）/水稀释	菌丝平均日扩展长度（mm）	抑 菌 率（%）
50wt% 本发明可湿性粉剂	67	1.53	64.82
50wt% 本发明可湿性粉剂	100	0.24	94.48
50wt% 本发明可湿性粉剂	200	0	100
50wt% 多菌灵	500	2.97	31.72
空白（清水）		4.35	

注：接菌方法为杯盘法，直径是 6mm。

[0021] 实施例 2

把氢氧化钠 4.0g（0.1mol）溶于 200 ml 蒸馏水中，搅拌下，将 2-巯基苯并噻唑 16.7g（0.1mol）加入到氢氧化钠溶液中，搅拌使其充分溶解，得到 2-巯基苯并噻唑钠溶液。

[0022] 把 50% 液体硝酸锰 8.95 g（0.025 mol）与 50ml 水配制的硝酸锰水溶液逐滴加于 2-巯基苯并噻唑钠溶液中，在 20~30 min 之内滴加完毕，控温在 20~30℃，搅拌反应 0.5~1 h。

[0023] 将二水乙酸锌 5.54 g（0.025mol）溶于 50ml 蒸馏水，得到乙酸锌的水溶液，在搅拌下将乙酸锌的水溶液逐滴加入上述 2-巯基苯并噻唑钠-硝酸锰悬浮液中，滴加完毕，控温在 20~25℃，继续搅拌 0.5~1h，静止 1~2h，过滤，水洗 2 遍，得到白色沉淀物，真空干燥，得到白色固体 18.3 g，经鉴定为 2-巯基苯并噻唑锰锌。

[0024] 2-巯基苯并噻唑锰锌经与润湿分散剂、填充剂等混合，研磨、过 320 目筛即得制得 90.0wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂。物料可以采取如下配比：2-巯基苯并噻唑锰锌 90.0 wt%、十二烷基苯磺酸钙 6.0 wt%、白炭黑 3.0 wt%、十二烷基磺酸钠 1.0 wt%。

[0025] 试验田设置在新乡县古固寨镇百果园。树龄 3 年，品种日本红富士。试验组：90wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂 800ppm；药剂对照组：50wt% 多菌灵可湿性粉剂 1000 ppm、70wt% 代森锰锌可湿性粉剂 1400ppm，另设空白对照组：CK（清水）。每处理四次重复。在苹果斑点落叶病未发生前喷药，晴天选择在上午 10 点前，下午 4 点后。阴天则全天

都可喷药。2012 年 4 月 28 号喷药一次，5 月 7 号喷药一次，5 月 17 号喷药一次，8 月 28 号喷药一次，9 月 8 号一次。调查方法采用东西南北四方位取样法，每个方向调查 100 个叶片，每小区调查四株。

[0026] 调查时间：空白对照达到发病盛期时调查所有处理发病程度，计算防治效果。调查日期为 9 月 29 号。

[0027] 分级标准和计算防治效果，结果如表 2 所示。

[0028] 0 级：无病斑；

1 级：病斑面积占整个叶片的 5%以下；

3 级：病斑面积占整个叶片的 6%-10%；

5 级：病斑面积占整个叶片的 11%-25%；

7 级：病斑面积占整个叶片的 26%-50%；

9 级：病斑面积占整个叶片的 50%以上。

[0029]

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级病叶数} \times \text{相对级数值})}{\text{调查总叶数} \times 9} \times 100$$

$$\text{防治效果} = \frac{\text{空白对照区病指} - \text{处理区病指}}{\text{空白对照区病指}} \times 100$$

表 2 田间防治斑点落叶病药效结果

药剂	浓度 (ppm) / 水稀释	药前病指	病指	防效 (%)
90wt% 本发明可湿性粉剂	800	0	10.12	84.39
50wt% 多菌灵	1000	0	39.26	39.45
70wt% 代森锰锌	1400	0	26.56	59.04
CK			64.84	

由实验结果可以看出，本发明 2-巯基苯并噻唑锰锌 800 ppm 对苹果斑点落叶病 84.39% 的大田实际防效明显优于传统杀菌剂多菌灵 39.45% 和代森锰锌 59.04% 的实际防效。

[0030] 实施例 3

把氢氧化钠 4.0g (0.1mol) 溶于 100 ml 蒸馏水中，搅拌下，将 2-巯基苯并噻唑 16.7 g (0.1 mol) 加入到氢氧化钠溶液中，搅拌使其充分溶解，得到 2-巯基苯并噻唑钠溶液。

[0031] 把四水乙酸锰 11.14 g (0.045 mol) 与 50 ml 水配制的乙酸锰水溶液逐滴加于 2-巯基苯并噻唑钠溶液中，在 20~30 min 之内滴加完毕，控温在 20~30℃，搅拌反应 0.5~1 h。

[0032] 将七水硫酸锌 1.45 g (0.005 mol) 溶于 50 ml 蒸馏水, 得到硫酸锌的水溶液, 在搅拌下将硫酸锌的水溶液逐滴加入上述 2-巯基苯并噻唑钠-乙酸锰悬浮液中, 滴加完毕, 控温在 20~25℃, 继续搅拌 0.5~1h, 静止 1~2h, 过滤, 水洗 2 遍, 得到白色沉淀物, 真空干燥, 得到白色固体 17.8g, 经鉴定为 2-巯基苯并噻唑锰锌。

[0033] 2-巯基苯并噻唑锰锌经与润湿分散剂、填充剂等混合, 研磨、过 320 目筛即得制得 30.0wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂。物料可以采取如下配比: 2-巯基苯并噻唑锰锌 30.0 wt%、十二烷基苯磺酸钙 4.0 wt%、白炭黑 3.0 wt%、十二烷基苯磺酸钠 3.0 wt%、硅藻土 60.0 wt%。

[0034] 梨黑星病的防治试验, 地点设置在河南省新乡县朗公庙镇王府庄果园。试验组: 30wt% 2-巯基苯并噻唑锰锌可湿性粉剂 800 ppm; 药剂对照组: 70wt%代森锰锌 1400 ppm; 空白对照组: CK (清水)。每处理四次重复。在梨黑星病未发生前喷药, 晴天选择在上午 10 点前, 下午 4 点后。阴天则全天都可喷药。2012 年 5 月 9 号喷药一次, 5 月 19 号喷药一次, 6 月 10 号喷药一次。调查方法采用东西南北四方位取样法, 每个方向调查 100 个叶片, 每小区调查四株。病指和防效计算同实施例 2。

[0035] 表 3 田间防治梨黑星病药效试验结果

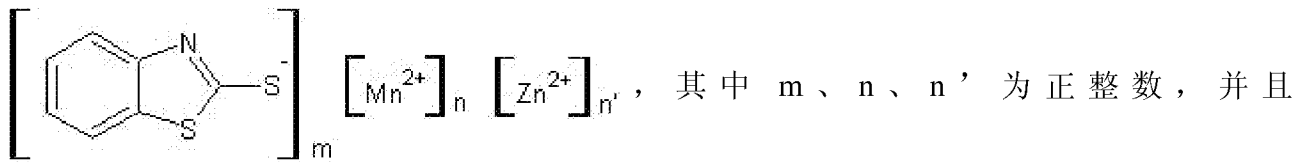
药剂	浓度 (ppm) /水稀释	药前病指	病指	防效 (%)
30wt% 本发明可湿性粉剂	800	0	12.06	82.32
70wt%代森锰锌	1400	0	22.28	67.34
CK			68.22	

由试验结果可以看出 2-巯基苯并噻唑锰锌 800ppm 防效明显高于传统杀菌剂代森锰锌 1400ppm 的实际防效。

[0036] 稳定性对照试验

将上述实施例 1、2、3 所制的 2-巯基苯并噻唑锰锌和现有 2-巯基苯并噻唑锰分别于室温条件下放置于敞口容量瓶中。结果发现: 2-巯基苯并噻唑锰 60 天后变成黑褐色物质, 而 2-巯基苯并噻唑锰锌放置 730 天后颜色不变。因此 2-巯基苯并噻唑锰锌的稳定性远高于 2-巯基苯并噻唑锰盐。

1. 2-巯基苯并噻唑锰锌，其特征在于化学结构式为：



$m=2(n+n')$ ， $n \geq n'$ ， $n:n'=1:1 \sim 9:1$ 。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的 2-巯基苯并噻唑锰锌的方法，其特征在于步骤如下：

(1) 按目标产物的化学计量比备料；

(2) 将 2-巯基苯并噻唑溶于氢氧化钠溶液；

(3) 将水溶性锰盐的水溶液、水溶性锌盐的水溶液，搅拌下依次加入 2-巯基苯并噻唑钠溶液中，搅拌混匀，静置、过滤，水洗得滤饼，其中的水溶性锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰、醋酸锰中的一种或几种；水溶性锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、醋酸锌中的一种或几种；

(4) 真空干燥滤饼，即得 2-巯基苯并噻唑锰锌。

3. 如权利要求 1 所述的 2-巯基苯并噻唑锰锌作为农用杀菌剂的应用。

4. 如权利要求 3 所述的应用，其特征在于：所述农用杀菌剂的防治对象为苹果斑点落叶病、梨黑星病、苹果轮纹病或苹果炭疽病。

5. 如权利要求 4 所述的应用，其特征在于：所述农用杀菌剂为粉剂、可湿性粉剂、颗粒剂或胶悬剂。

6. 如权利要求 5 所述的应用，其特征在于：2-巯基苯并噻唑锰锌与润湿分散剂、填充剂混合，研磨过筛，制得可湿性粉剂，其中，2-巯基苯并噻唑锰锌占 30-90wt%、润湿分散剂占 0-20wt%、填充剂占 0-65wt%。

7. 如权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述润湿分散剂为十二烷基苯磺酸钙、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、聚氧乙烯基脂肪酸酯、聚氧乙烯基脂肪酸醇、聚氧乙烯基脂肪酸胺、乙氧基蓖麻油、木质素磺酸钠（钾）、羧甲基醇、聚乙烯醇、聚乙烯酯中的一种或几种；所述填充剂为硅藻土、粘土、石膏、滑石粉、高岭土、白炭黑中的一种或几种。

8. 如权利要求 5 所述的应用，其特征在于：2-巯基苯并噻唑锰锌与一种及一种以上的杀菌剂或杀虫剂混合配成二元或三元混合制剂。

9. 如权利要求 8 所述的应用，其特征在于：混合制剂中，2-巯基苯并噻唑锰锌占 1-99wt%。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的应用，其特征在于：所述杀菌剂为克菌丹、灭菌丹、代森锌、代森锰锌、福美双、敌菌丹、异菌脲、甲级菌核利、甲乙菌核利、己唑醇、晴菌唑、戊唑醇、戊菌隆、霜脲氰、双胍辛酸盐、硫菌威、乙霉威、环菌胺、酯菌脲、烯唑醇、氟酰

胺、多菌灵、苯菌灵、三唑酮、环唑醇、甲基托布津、土菌消、丁苯吗啉、霜霉威、甲霜灵、苯霜灵、恶酰胺、黄菌威、啉斑肟、苯锈啉、TH-164、BAS480F、BAS490F、ICI5504、RH7592、MON24000、GCA219417、XRD-563、嘧菌胺、烯酰吗啉、拌种咯、拌种强、丙环唑、百菌清、硫酸铜、抑菌灵、乙磷铝或恶霉灵；所述杀虫剂为二嗪农、溴螨酯、三氯杀螨醇、甲基 1605、1605、杀螟松、地亚农、毒死蜱、RH7988、RH5992、灭多威、杀虫单、杀虫双、巴丹、西维因、氯菊酯、氯氰菊酯、胺菊酯、七佛菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟虫脲、杀虫隆、定虫隆、唑螨酯、MK239、AC303630、吡虫啉、ICIA5682、Fipronil、NI-25、CGA215944、TIA304、GR-572、CGA157419、CGA184699、PH-7023、XRD-473、双氧威、啞螨醚、杀螨隆、啞螨灵、NC170、NC184、NC196、SU8801、四螨嗪、阿维菌素或氯虫苯甲酰胺。

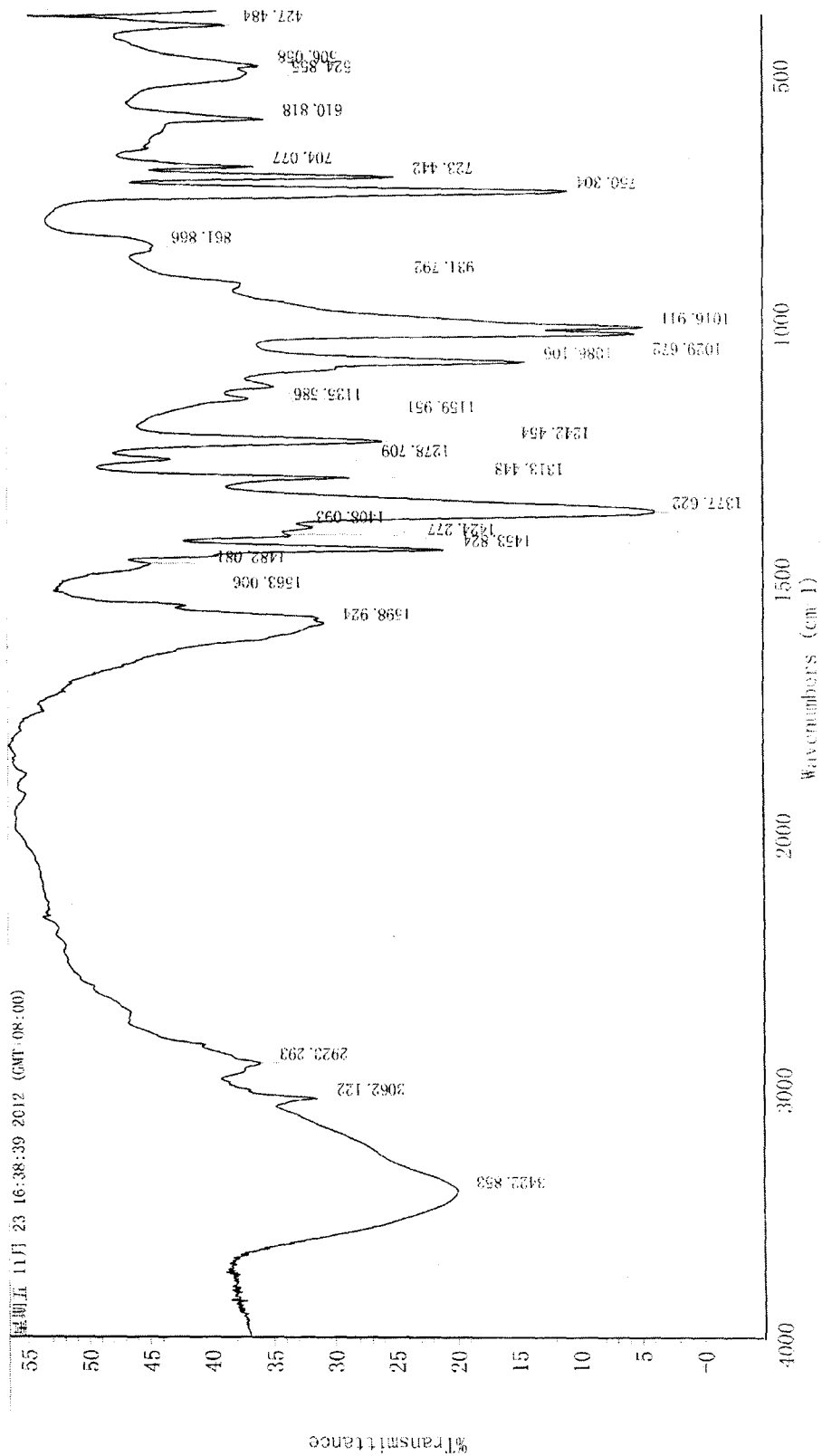


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07D 277/-; A01N 43/-; A01P 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; CA ON CD; CAPLUS; REGISTRY: mercaptobenzothiazole, bactericide, 149-30-4, manganese, zinc, comp*, fungicide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 102977052 A (XINXIANG ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES), 20 March 2013 (20.03.2013), claims 1-10, and embodiments 1-3	1-10
A	CN 101514210 A (XINXIANG ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES), 26 August 2009 (26.08.2009), claims 1-10, and embodiments 1-13	1-10
A	GB 2354771 A (ROBERT MCBRIDE LTD.), 04 April 2001 (04.04.2001), table 1, and description, pages 17, 37 and 46	1-10
A	HELALY, F.M. et al. Controlling the Release of Active Iron and Manganese Ions from Styrene-Butadiene Rubber-Binding Matrix Containing Chloride Salts of Them, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2009, 30 March 2009 (30.03.2009), vol. 113, pages 811-817, table 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 February 2014 (20.02.2014)	Date of mailing of the international search report 13 March 2014 (13.03.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer HE, Xiaoping Telephone No.: (86-10) 62084365

International application No.
PCT/CN2013/088245

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088245

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 277/70 (2006.01) i

A01N 43/48 (2006.01) i

A01P 3/00 (2006.01) i

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07D277/-; A01N43/-; A01P3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; CA ON CD; CAPLUS; REGISTRY: 巯基苯并噻唑, 杀菌剂, 149-30-4, manganese, zinc, comp*, fungicide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN102977052A(河南省新乡市农业科学院), 20.3 月 2013 (20.03.2013), 权利要求 1-10, 实施例 1-3	1-10
A	CN101514210A(河南省新乡市农业科学院), 26.8 月 2009 (26.08.2009), 权利要求 1-10, 实施例 1-13	1-10
A	GB2354771A(ROBERT MCBRIDE LTD), 04.4 月 2001(04.04.2001), 表 1, 说明书第 17, 37, 46 页	1-10
A	HELALY F. M.等 Controlling the Release of Active Iron and Manganese Ions from Styrene-Butadiene Rubber-Binding Matrix Containing Chloride Salts of Them, Journal of Applied Polymer Science, 2009, 30.3 月 2009(30.03.2009), 第 113 卷, 第 811-817 页, 表 1	1-10



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

20.2 月 2014 (20.02.2014)

国际检索报告邮寄日期

13.3 月 2014 (13.03.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

何小平

电话号码: (86-10) 62084365

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/088245

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102977052A	20.03.2013	无	
CN101514210A	26.08.2009	CN101514210B	29.06.2011
GB2354771A	04.04.2001	无	

主题的分类

C07D277/70	(2006.01) i
A01N43/48	(2006.01) i
A01P3/00	(2006.01) i