

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817207.0

[51] Int. Cl.

A01N 47/12 (2006.01)

A01N 43/32 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1293808C

[22] 申请日 2003.6.30 [21] 申请号 03817207.0

[30] 优先权

[32] 2002.7.23 [33] DE [31] 10233520.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006891 2003.6.30

[87] 国际公布 WO2004/008856 德 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.19

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 E·阿莫尔曼 R·施蒂尔勒

U·舍夫尔 K·舍尔贝格尔

M·舍勒尔 M·亨尼格森

R·E·戈尔德

[56] 参考文献

EP0610764A1 1994.8.17 A01N47/12

WO0144215A2 2002.6.21 A01N47/12

WO0162083A 2001.8.30 A01N35/04

EP1028125A1 2000.8.16 C07K5/06

EP0775696A1 1997.5.28 C07D235/14

审查员 张春艳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

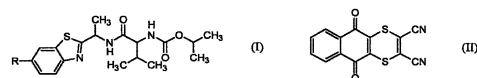
权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

杀真菌混合物

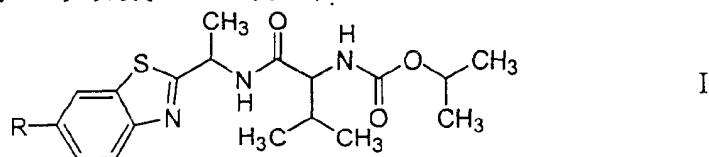
[57] 摘要

本发明涉及杀真菌混合物，包含协同有效量的 A) 至少一种式 (I) 的缬氨酰胺衍生物，其中 R 为卤素，和 B) 式 (II) 的化合物。本发明还涉及通过所述化合物 (I) 和 (II) 的混合物防治有害真菌的方法以及化合物在制备所述混合物中的用途。



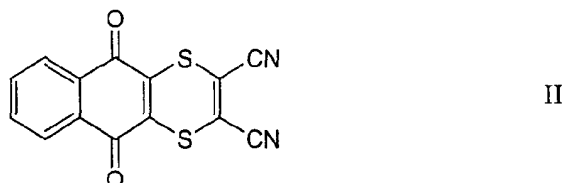
1. 一种杀真菌混合物，包含如下化合物：

A) 至少一种式 I 的缬氨酰胺衍生物：



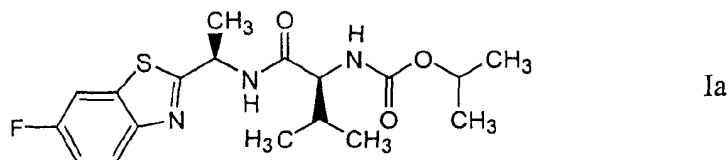
其中 R 为卤素，和

B) 式 II 的化合物：



其中化合物 I 与化合物 II 的重量比为 10:1-1:100。

2. 如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物，包含式化合物 Ia 作为缬氨酰胺衍生物 I：



3. 一种杀真菌组合物，包含固体或液体载体和如权利要求 1 所要求的混合物。

4. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所述的式 I 化合物和式 II 化合物处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间，其中化合物 I 与化合物 II 的重量比为 10:1-1:100。

5. 如权利要求 4 所要求的方法，包括用 5-500g/ha 的如权利要求 1 所述的化合物 I 处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间。

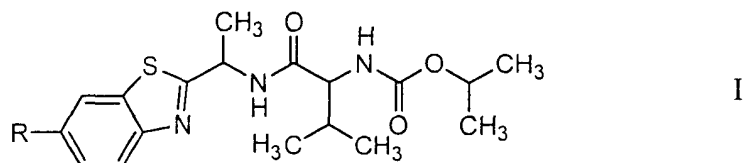
6. 如权利要求 4 所要求的方法，包括用 5-2000g/ha 的如权利要求 1 所述的化合物 II 处理有害真菌、其栖息地或需要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间。

7. 如权利要求 1 所述的式 I 和 II 化合物在制备如权利要求 1 所要求的混合物中的用途。

杀真菌混合物

本发明涉及杀真菌混合物，包含协同有效量的如下化合物：

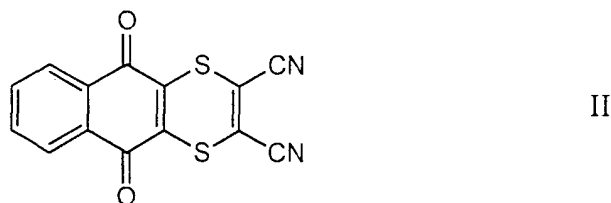
A) 至少一种式 I 的缬氨酰胺衍生物：



其中 R 为卤素，

和

B) 式 II 的化合物：



此外，本发明还涉及使用化合物 I 和 II 的混合物防治有害真菌的方法以及化合物 I 和 II 在制备该类混合物中的用途。

式 I 化合物、其制备及其对有害真菌的作用描述于 JP-A 09/323 984 中。

化合物 II(通用名：二噻农)及其制备方法同样由文献已知[参见 GB-A 857 383]。

某些苯基取代的缬氨酰胺尤其与二噻农的杀真菌混合物由 EP-A 610 764 已知。

然而，它们的作用，尤其是长期作用通常并不令人满意。

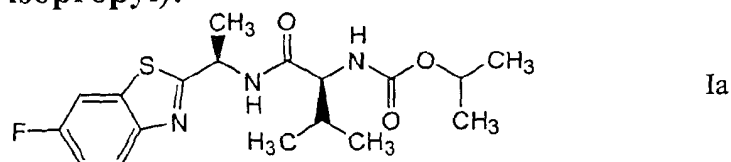
本发明的目的是提供对有害真菌具有改进的活性，尤其是改进的长期活性且活性化合物的总施用量降低的混合物(协同增效混合物)，以降低施用率并拓宽已知化合物的活性谱。

我们发现该目的由开头所定义的混合物实现。此外，我们发现与仅使用单独的化合物可能获得的防治相比，同时，即一起或单独施用化合物 I 和 II，或依次施用化合物 I 和 II 对有害真菌提供了更好的防治。

在式 I 中, R 为卤素原子, 如氟、氯、溴或碘, 尤其是氟。

本发明涉及式 I 的所有立体异构体。优选 R,S 异构体。

对本发明的混合物而言, 特别优选使用化合物 Ia(通用名: benthiavalicarb-isopropyl):



在制备混合物时, 通常使用纯的活性化合物 I 和 II, 根据需要, 可以向其中混入其它对抗有害真菌或其它害虫如昆虫、蜘蛛或线虫的活性化合物, 或具有除草作用或生长调节作用的活性化合物或肥料。

化合物 I 和 II 的混合物或同时联合或单独施用的化合物 I 和 II 对宽范围的植物病原性真菌具有显著的活性, 所述真菌尤其选自子囊菌纲 (*Ascomycetes*)、半知菌纲 (*Deuteromycetes*)、卵菌纲 (*Oomycetes*) 和担子菌纲 (*Basidiomycetes*) 真菌。它们中的一些起内吸作用并因此也适于用作叶面和土壤作用杀真菌剂。

它们对在各种作物如蔬菜品种(例如黄瓜、豆类和葫芦科植物)、水果品种、葡萄藤、小麦、观赏植物、甘蔗以及各种种子中防治大量真菌尤其重要。

它们特别适于防治下列植物病原性真菌: 葫芦科植物中的二孢白粉菌 (*Erysiphe cichoracearum*) 和单丝壳 (*Sphaerotheca fuliginea*), 苹果中的苹果白粉病菌 (*Podosphaera leucotricha*), 葡萄藤中的葡萄钩丝壳 (*Uncinula necator*), 苹果中的苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*) (黑星病), 小麦中的小麦壳针孢 (*Septoria tritici*), 草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤中的灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) (灰霉病), 花生中的落花生尾孢 (*Cercospora arachidicola*), 土豆和西红柿中的致病疫霉 (*Phytophthora infestans*), 葫芦科植物和啤酒花中的假霜霉 (*Pseudoperonospora*) 属, 葡萄藤中的葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*) 和 *Phomopsis viticola*, 蔬菜和水果中的链格孢 (*Alternaria*) 属以及镰孢霉 (*Fusarium*) 和轮枝孢 (*Verticillium*) 属。

化合物 I 和 II 可以同时, 即一起或者单独施用或依次施用, 在单独施

用下的顺序通常对防治结果没有任何影响。

化合物 I 和 II 通常以 1:100-10:1, 优选 1:20-5:1, 尤其是 1:15-2:1 的重量比施用。

取决于所需效果的性质, 本发明混合物的施用率对化合物 I 而言为 5-500g/ha, 优选 50-500g/ha, 尤其是 50-200g/ha。

相应地, 化合物 II 的施用率通常为 5-2000g/ha, 优选 10-1000g/ha, 尤其是 50-750g/ha。

对于种子处理, 该混合物的施用率通常为 0.001-1g/kg 种子, 优选 0.01-0.5g/kg, 尤其是 0.01-0.1g/kg。

若要防治植物病原性有害真菌, 则化合物 I 和 II 的单独或联合施用或化合物 I 和 II 的混合物的施用通过在植物播种之前或之后或在植物出苗之前或之后对种子、植物或土壤喷雾或撒粉而进行。

本发明的杀真菌协同增效混合物或化合物 I 和 II 例如可以配制成即喷溶液、粉末和悬浮液形式或高度浓缩的水性、油性或其它悬浮液, 分散体, 乳液, 油分散体, 糊, 粉剂, 撒播用材料或粒剂的形式, 且可以通过喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇灌而施用。使用形式取决于意欲的目的; 在任何情况下都应确保本发明混合物尽可能精细和均匀地分布。

配制剂通过本身已知的方式制备, 例如通过加入溶剂和/或载体。通常将惰性添加剂如乳化剂或分散剂与配制剂混合。

合适的表面活性剂为芳族磺酸如木素-、苯酚-、萘-和二丁基萘磺酸以及脂肪酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐, 烷基-和烷基芳基磺酸盐, 烷基、月桂基醚和脂肪醇硫酸盐以及硫酸化十六-、十七-和十八烷醇或脂肪醇乙二醇醚的盐, 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, 聚氧乙烯辛基苯基醚, 乙氧基化异辛基-、辛基-或壬基酚, 烷基苯基聚乙二醇醚, 三丁基苯基聚乙二醇醚, 烷基芳基聚醚醇, 异十三烷醇, 脂肪醇/氧化乙烯缩合物, 乙氧基化蓖麻油, 聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚, 月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯, 山梨醇酯, 木素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

粉末、撒播用材料和粉剂可以通过将化合物 I 和 II 或化合物 I 和 II 的

混合物与固体载体混合或一起研磨而制备。

粒剂(例如涂敷粒剂、浸渍粒剂或均相粒剂)通常通过将活性化合物与固体载体粘附而制备。

填料或固体载体例如为矿土如硅胶、硅酸、硅酸盐、滑石、高岭土、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁;磨碎的合成材料;肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素;植物来源的产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉;纤维素粉或其它固体载体。

配制剂通常包含 0.1-95 重量%,优选 0.5-90 重量%的化合物 I 和 II 之一,或化合物 I 和 II 的混合物。活性化合物以 90-100%,优选 95-100%的纯度(根据 NMR 光谱或 HPLC)使用。

化合物 I 和 II,或混合物或对应的配制剂通过用杀真菌有效量的混合物或在单独施用的情况下用化合物 I 和 II 处理有害真菌或想要防治有害真菌的植物、种子、土壤、区域、材料或空间而施用。施用可以在有害真菌侵染之前或之后进行。

包含活性化合物的该类制剂的实例如下:

I. 90 重量份活性化合物与 10 重量份 N-甲基吡咯烷酮的溶液;该溶液适于以微滴形式使用;

II. 20 重量份活性化合物、80 重量份二甲苯、10 重量份的 8-10mol 氧化乙烯与 1mol 油酸 N-单乙醇酰胺的加合物、5 重量份十二烷基苯磺酸钙、5 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的混合物;通过将该溶液精细分布于水中得到分散体;

III. 20 重量份活性化合物、40 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、20 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的水分散体;

IV. 20 重量份活性化合物、25 重量份环己醇、65 重量份沸点为 210-280°C 的矿物油馏分和 10 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物的水分散体;

V. 80 重量份活性化合物、3 重量份二异丁基萘-1-磺酸钠、10 重量份来自亚硫酸盐废液的木素磺酸钠和 7 重量份粉状硅胶在锤磨机中研磨的混合

物；通过将该混合物精细分布于水中得到喷雾混合物；

VI. 3 重量份活性化合物和 97 重量份细碎高岭土的均匀混合物；该粉剂包含 3 重量%活性化合物；

VII. 30 重量份活性化合物、92 重量份粉状硅胶和 8 重量份喷雾于该硅胶表面上的石蜡油的均匀混合物；该配制剂赋予活性化合物以良好的粘附性能；

VIII. 40 重量份活性化合物、10 重量份苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐、2 重量份硅胶和 48 重量份水的稳定水分散体；该分散体可以进一步稀释；

IX. 20 重量份活性化合物、2 重量份十二烷基苯磺酸钙、8 重量份脂肪醇聚乙二醇醚、20 重量份苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐和 88 重量份链烷烃矿物油的稳定油分散体。

化合物和混合物的杀真菌活性可以由下列试验证实：

将活性化合物单独或一起制成在丙酮或 DMSO 中包含 0.25 重量%活性化合物的储备溶液。将 1 重量%的乳化剂 Uniperol[®](基于乙氧基化烷基酚的润湿剂，具有乳化和分散作用)加入该溶液中，并用水稀释该溶液至所需浓度。

通过以%测定侵染叶面积而进行评价。将这些百分数转化成效力。

使用 Abbot 公式按如下计算效力(E)：

$$E=(1-\alpha/\beta) \cdot 100$$

α 对应于处理植物的真菌侵染百分数，和

β 对应于未处理(对照)植物的真菌侵染百分数。

效力为 0 表示处理植物的侵染水平对应于未处理对照植物的侵染水平；效力为 100 表示处理植物未受侵染。

活性化合物混合物的预期效力使用 Colby 公式[R. S. Colby, Weeds(杂草) 15, 20-22(1967)]确定并与观察到的效力比较。

Colby 公式： $E = x + y - x \cdot y/100$

E 为使用浓度为 a 和 b 的活性化合物 A 和 B 的混合物时的预期效力，以未处理对照的%表示，

x 为活性化合物 A 以浓度 a 使用时的效力，以未处理对照的%表示，

y 为活性化合物 B 以浓度 b 使用时的效力，以未处理对照的%表示。

应用实施例 1: 对由致病疫霉(*Phytophthora infestans*)引起的西红柿晚疫病的活性

将栽培品种为“Large Fruited St. Pierre”的盆栽西红柿植株的叶子用活性化合物浓度如下所述的含水悬浮液喷雾至滴流点。第二天将叶子用致病疫霉的含水游动孢子的冷悬浮液(密度为 0.25×10^6 个孢子/ml)侵染。然后将植株放入温度为 18-20°C 的水蒸气饱和室中。6 天后未处理但侵染的对照植株上的晚疫病发展到能够用肉眼以%测定侵染的程度。

表 A-单独的活性化合物

实 施 例	活性化合物	活性化合物在喷雾 液中的浓度[ppm]	效力, 未处 理对照的%
1	对照(未处理)	(90%侵染)	0
2	Ia (benthiavalicarb-isopropyl)	3	89
		1.5	83
		0.75	78
		0.375	67
		0.19	56
3	II (二噻农)	7.5	0
		3.75	0
		1.9	0

表 B-本发明的组合

实施例	活性化合物混合物/浓度/混合比	观察到的效力	计算的效力*)
4	Ia+II / 0.75+7.5ppm / 1 : 10	100	78
5	Ia+II / 0.375+3.75ppm / 1 : 10	100	67
6	Ia+II / 0.19+1.9ppm / 1 : 10	100	56
7	Ia+II / 1.5+1.9ppm / 1 : 1.25	100	83
8	Ia+II / 3+1.9ppm / 1.6 : 1	100	89

*) 使用 Colby 公式计算的效力

应用实施例 2: 对由葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*)引起的葡萄藤霜霉病的持久性

将栽培品种为“Müller-Thurgau”的盆栽葡萄藤的叶子用活性化合物浓度如下所述的含水悬浮液喷雾至滴流点。为了能够评价物质的持久性，

在喷雾涂层干燥之后将植株放入温室中达 3 天。然后将叶子用葡萄生单轴霉的含水游动孢子悬浮液接种。然后首先将葡萄藤放入 24°C 的水蒸气饱和室中达 48 小时，随后放入 20-30°C 的温室中达 5 天。在这段时间之后，为了促进孢子囊喷发，再次将植株放入潮湿的室中达 16 小时。然后肉眼测定叶子下侧上的侵染发展程度。

表 C-单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度[ppm]	效力, 未处理对照的%
9	对照(未处理)	(96%侵染)	0
10	Ia (benthiavalicarb-isopropyl)	3	84
		1.5	79
		0.375	58
		0.19	48
11	II(二噻农)	3.75	58
		1.9	48

表 D-本发明的组合

实施例	活性化合物混合物/浓度/混合比	观察到的效力	计算的效力*)
12	Ia+II / 0.375+3.75ppm / 1 : 10	90	82
13	Ia+II / 0.19+1.9ppm / 1 : 10	84	73
14	Ia+II / 1.5+1.9ppm / 1 : 1.25	100	73
15	Ia+II / 3+1.9ppm / 1.6 : 1	100	92

*) 使用 Colby 公式计算的效力

试验结果表明对于所有混合比，观察到的效力高于使用 Colby 公式预期的效力。