

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380104502.9

[51] Int. Cl.

A01N 59/26 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 47/28 (2006.01)

A01N 47/26 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1717176A

[51] Int. Cl. (续)

A01N 47/14 (2006.01)

A01N 47/10 (2006.01)

A01N 43/836 (2006.01)

A01N 43/18 (2006.01)

A01N 37/30 (2006.01)

A01N 37/22 (2006.01)

A01N 37/10 (2006.01)

A01N 33/06 (2006.01)

[22] 申请日 2003.11.18

[21] 申请号 200380104502.9

[30] 优先权

[32] 2002.11.27 [33] IT [31] MI2002A002516

[86] 国际申请 PCT/EP2003/012943 2003.11.18

[87] 国际公布 WO2004/047540 英 2004.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.27

[71] 申请人 伊萨格罗股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 C·加拉瓦格里亚 L·米莱纳

S·奥斯蒂 O·普宾

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

杀真菌组合物

[57] 摘要

本发明的杀真菌组合物由含有亚磷酸的碱金属或碱土金属、亚磷酸锰或亚磷酸锌和至少一种第二种具有杀真菌活性的化合物的组分的混合物组成。所述具有杀真菌活性的组分可选自，例如 IR5885、IR6141、铜(I)或铜(II)的盐(如氯化铜、氢氧化铜、三价的硫酸铜)、二硫代氨基甲酸酯类(如代森锰锌、代森锌、甲基代森锌)、灭菌丹。

1. 杀真菌组合物，其特征在于，该组合物包含 A) 至少一种亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和 B) 至少一种第二种杀真菌组分。

2. 根据权利要求 1 的杀真菌组合物，其特征在于，杀真菌组分 B) 选自：

1) 霜脲氰，对应于 1-(2-氰基-2-甲氧基亚氨基-乙酰基)-3-乙基脲；

2) IR5885，对应于 [S-(R,S)]-[3-(N-异丙氧基羰基缬氨酰基)氨基]-3-(4-氯苯基)丙酸甲酯的任何比例的非对映异构体混合物，或对应于两种非对映异构体形式 S-R 或 S-S 之一的二肽组分，任选其一；

3) 苯霜灵，对应于 (N-苯乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-RS-氨基丙酸甲酯；

4) IR 6141，对应于 (N-苯乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-R-氨基丙酸甲酯；

5) 甲霜灵，对应于 N-(2-甲氧基乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-RS-氨基丙酸甲酯；

6) 高效甲霜灵，对应于 N-(2-甲氧基乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-R-氨基丙酸甲酯；

7) 噁霜灵，对应于 2-甲氧基-N-(2-氧代-1,3-噁唑烷-3-基)-乙酰-2',6'-二甲基替苯胺；

8) 唑酰胺，对应于 DL-3-[N-氯乙酰基-N-(2,6-二甲基苯基)-氨基]- γ -丁内酯；

9) 异丙菌胺，对应于 O-(1-甲基-乙基)-N-[2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)乙基]氨基]羰基]丙基]氨基甲酸酯，或对应于 O-异丙基[(S)-1-[(1R)-1-(6-氟-1,3-苯并噻唑-2-基)乙基]氨基甲酰基-2-甲基丙基]氨基甲酸酯的苯噻菌胺；

10) 啞菌酯，对应于 (E)-2-[2-[6-(2-氰基苯氧基)-啞啉-4-基氧

基]苯基-3-甲氧基丙烯酸甲酯;

11) 亚胺菌, 对应于(E)-甲氧亚氨基- α -[(邻-甲苯氧基)-邻-甲基]-乙酸甲酯;

12) 又氨苯酰胺, 对应于 N-甲基-(E)-甲氧亚氨基-(2-苯氧基苯基)乙酰胺;

13) 噻二唑素, 对应于苯并噻二唑-7-硫代羧酸甲酯;

14) 噁唑菌酮, 对应于 5-甲基-5-(4-苯氧基)-3-(苯基氨基)噁唑烷-2, 4-二酮;

15) 咪唑菌酮, 对应于 4-甲基-4-苯基-1-(苯基氨基)-2-甲基硫代-咪唑啉-5-酮;

16) Cyazofamide, 对应于 2-氰基-4-氯-5-(4-甲基苯基)-1-(N, N-二甲基氨基氨基磺酰基)-咪唑;

17) 氟啶胺, 对应于 3-氯-N-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)- α , α -三氟-2, 6-二硝基-对-甲苯胺;

18) 烯酰吗啉, 对应于(E, Z)-4-[3-(4-氟苯基)-3-(3, 4-二甲氧基苯基)丙烯酰基]-吗啉; 或对应于(E, Z)-4-[3-(4-氟苯基)-3-(3, 4-二甲氧基苯基)丙烯酰基]-吗啉的氟吗啉(SYP-L190);

19) 氟酰菌胺, 对应于 N, N-二乙基-[4-三氟甲基-6-(3, 4-二甲氧基苯基)]苯甲酰胺;

20) 百菌清, 对应于 1, 3-二氰基-2, 4, 5, 6-四氯苯;

21) 福美双, 对应于双(二甲基-硫代氨基甲酰基)二硫化物(聚合物);

22) 甲基代森锌, 对应于亚丙基双(二硫代氨基甲酸)的锌盐(聚合物);

23) 代森锰锌, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锰盐和锌盐(聚合物);

24) 代森锰, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锰盐(聚合物);

25) 代森锌, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锌盐(聚合

物)；

26) 抑菌灵, 对应于 N-二氯氟甲基硫代-N', N'-二甲基-N-苯基硫酰胺;

27) 对甲抑菌灵, 对应于 N-二氯氟甲基硫代-N', N'-二甲基-N-对-甲苯基硫酰胺;

28) 克菌丹, 对应于 N-(三氯甲基硫代)环己-4-烯-1, 2-二甲酰亚胺;

29) 灭菌丹, 对应于 N-(三氯甲基硫代)酞酰亚胺;

30) 二噻农, 对应于 5, 10-二氢-5, 10-二氧代萘并-[2, 3-b]-1, 4-二硫杂苯-2, 3-二腈;

31) 土菌灵, 对应于乙基-3-三氯甲基-1, 2, 4-噻二唑基醚;

32) 噁霉灵, 对应于 5-甲基异噁唑-3-醇;

33) Protiocarb, 对应于 S-乙基-(3-二甲基氨基丙基)硫代氨基甲酸酯;

34) 霜霉威, 对应于 (3-二甲基氨基)丙基氨基甲酸丙酯;

35) 铜 (I) 或铜 (II) 的盐, 如氯化铜、氢氧化铜或硫酸铜;

36) 嘧菌胺, 对应于 N-(4-甲基-6-丙-1-炔基嘧啶-2-基)苯胺;

37) Piry methanil, 对应于 N-(4, 6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺;

38) 嘧菌环胺, 对应于 N-(4-甲基-6-环丙基嘧啶-2-基)苯胺;

39) R-3-氨基丁酸或 RS-3-氨基丁酸;

40) 苯酰菌胺, 对应于 3, 5-二氯-N-(3-氯-1-乙基-1-甲基-2-氧代丙基)-对-甲苯甲酰胺;

41) 水杨酸或其衍生物, 如水杨酸铜盐或乙酰水杨酸铜盐;

42) 肟菌酯, 对应于 (E, E)-甲氧基亚氨基-{2-[1-(3-三氟甲基苯基)亚乙基氨基氧基甲基]苯基}乙酸甲酯;

43) Pyraclostrobin, 对应于 N-(2-{{[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基}苯基}-N-甲氧基氨基甲酸甲酯);

44) Picoxystrobin, 对应于 (E)-2-{2-[6-(三氟甲基)吡啶-2-基氧基甲基]-苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯;

45) 噻唑菌胺, 对应于 N-(α -氰基-2-噻吩甲基)-4-乙基-2-(乙基氨基)-5-噻唑甲酰胺。

3. 根据权利要求 1 的杀真菌组合物, 其特征在于, 亚磷酸盐 A) 选自钠盐、钾盐、镁盐、锰盐或锌盐。

4. 根据权利要求 1 的杀真菌组合物, 其特征在于, 组分 A) 为亚磷酸的单盐或任何比例的亚磷酸盐混合物。

5. 根据权利要求 1 的杀真菌组合物, 其特征在于, 组分 A) 为一价或二价盐, 或者任何比例的一价或二价盐混合物。

6. 根据权利要求 2 的杀真菌组合物, 其特征在于, 组分 B) 选自 IR5885、IR6141、铜(I)和铜(II)的盐(如氯化铜、氢氧化铜、三价的硫酸铜)、二硫代氨基甲酸酯类(如代森锰锌、代森锌、甲基代森锌)、灭菌丹。

7. 根据权利要求 2 的杀真菌组合物, 其特征在于, 组分 B) 选自 IR5885、IR6141、氯化铜和代森锰锌。

8. 根据权利要求 2 的杀真菌组合物, 其特征在于, 该组合物是由包含 A) 亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌与 B) 第二种选自 IR5885、IR6141 或铜(I)或铜(II)盐的杀真菌剂的混合物组成。

9. 根据权利要求 2 的杀真菌组合物, 其特征在于, 该组合物是由包含 A) 亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌与 B) 两种其它选自下组的杀真菌剂的混合物组成: IR5885 和代森锰锌、或 IR6141 和代森锰锌、或 IR5885 和 IR6141、或 IR5885 和霜脲氰、或 IR5885 和铜(I)盐、或 IR5885 和铜(II)盐、或 IR6141 和铜(I)盐、或 IR6141 和铜(II)盐。

10. 根据上述任一权利要求的杀真菌组合物, 其特征在于, 各组分以每公顷如下施用量使用:

- 1000 - 4000g 亚磷酸盐;
- 对于 1) 至 41) 的各个杀真菌剂来说, 组合物中含有 5 - 3500g。

11. 根据上述任一权利要求的杀真菌组合物, 其特征在于, 该组合物配制为干粉剂、可湿性粉剂、乳油、微乳剂、膏剂、颗粒剂、溶液剂、悬浮剂等。

12. 根据上述任一权利要求的杀真菌组合物, 其特征在于, 该组合物包含其它相容的活性成分, 例如植物生长调节剂、抗菌剂、除草剂、杀虫剂、肥料。

13. 根据上述任一权利要求的杀真菌组合物, 其特征在于, 活性物质的浓度范围为 0.1 至 98%, 优选为 0.5 至 90%。

14. 权利要求 1-13 任一所述组合物在农业领域用作杀真菌剂的用途。

15. 根据权利要求 14 的用途, 其用于控制植物病原真菌如葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*) (葡萄); 蔓延疫霉 (*Phytophthora infestans*) (西红柿, 马铃薯); 烟草疫霉 (*Phytophthora nicotianae*) (烟草, 观赏植物); 棕榈疫霉 (*Phytophthora palmivora*) (可可); 樟疫霉 (*Phytophthora cinnamomi*) (菠萝, 柑橘); 辣椒疫霉 (*Phytophthora capsici*) (辣椒, 西红柿, 葫芦科植物); 隐地疫霉 (*Phytophthora cryptogea*) (西红柿, 多刺疏林, 观赏植物); 大雄疫霉 (*Phytophthora megasperma*) (观赏植物); 柑橘疫霉 (*Phytophthora citri*) (柑橘); 烟草霜霉 (*Peronospora tabacina*) (烟草); 古巴假霜霉 (*Pseudoperonospora cubensis*) (甘蓝, 葫芦科植物); 葎草假霜霉 (*Pseudoperonospora humili*) (忽布); 盘梗霉属 (生菜)。

16. 利用权利要求 1-13 任一所述组合物, 用于农作物和园艺作物中控制植物病原真菌的方法。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于, 通过施用于植物的叶片、茎、枝条和根作用于植物的任何部分, 或者在播种前施用于其种子上, 或者施用于植物生长的土壤。

杀真菌组合物

本发明涉及杀真菌组合物。

特别地，本发明涉及能控制对农作物造成严重经济损失的植物病原体的新组合物。

更具体的，本发明涉及基于亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌，也称为亚磷酸盐或磷酸盐，与至少另一种具有抗真菌活性的组分相混合的组组合物的用途。

出人意外地，申请人发现基于亚磷酸盐的本发明组合物具有显著的杀真菌活性，并且已证明能控制大量的病害，所述病害能对作物造成严重的经济损失，如葡萄、马铃薯和西红柿。

鉴于获自三乙磷酸铝（具有与亚磷酸盐相同作用机理的磷酸铝）的类似混合物，出人意外地已证明亚磷酸盐与其它组分具有更高的增效作用，同时从毒物学和环境观点来说更为有利，以及具有更为广泛用途的优点。与具有三乙磷酸铝的类似混合物不同的是，例如，本发明组合物能有效地控制马铃薯霜霉病，显示了高的增效作用。

因此，本发明的目的涉及由混合物组成的杀真菌组合物，该混合物包含 A) 至少一种亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和 B) 至少一种第二种杀真菌组分。特别地，杀真菌组分 B) 可选自：

1) 霜脍氰，对应于 1-(2-氰基-2-甲氧基亚氨基-乙酰基)-3-乙基脲；

2) IR5885，对应于 [S-(R,S)]-[3-(N-异丙氧基羰基缬氨酰基)氨基]-3-(4-氯苯基)丙酸甲酯的任何比例的非对映异构体混合物，或对应于两种非对映异构体形式 S-R 或 S-S 之一的二肽化合物，任选其一；

3) 苯霜灵，对应于 (N-苯乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-RS-氨基丙酸甲酯；

4) IR 6141, 对应于(N-苯乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-R-氨基丙酸甲酯;

5) 甲霜灵, 对应于 N-(2-甲氧基乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-RS-氨基丙酸甲酯;

6) 高效甲霜灵(mefenoxam), 对应于 N-(2-甲氧基乙酰基)-N-2,6-二甲苯基-R-氨基丙酸甲酯;

7) 噁霜灵, 对应于 2-甲氧基-N-(2-氧代-1,3-噁唑烷-3-基)-乙酰-2',6'-二甲基替苯胺;

8) 呋酰胺, 对应于 DL-3-[N-氯乙酰基-N-(2,6-二甲基苯基)-氨基]- γ -丁内酯;

9) 异丙菌胺, 对应于 O-(1-甲基-乙基)-N-[2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)乙基]氨基]羰基]丙基]氨基甲酸酯, 或对应于 O-异丙基[(S)-1-[(1R)-1-(6-氟-1,3-苯并-噁唑-2-基)乙基]氨基甲酰基-2-甲基丙基]氨基甲酸酯的苯噁菌胺(Benthiavalicarb-isopropyl);

10) 噻菌酯, 对应于 (E)-2-[2-[6-(2-氰基苯氧基)-噻啶-4-基氧基]苯基-3-甲氧基丙烯酸甲酯;

11) 亚胺菌, 对应于 (E)-甲氧亚氨基- α -[(邻-甲苯氧基)-邻-甲苯基]-乙酸甲酯;

12) 叉氨苯酰胺, 对应于 N-甲基-(E)-甲氧亚氨基-(2-苯氧基苯基)乙酰胺;

13) 噻二唑素, 对应于 苯并(1,2,3)噻二唑-7-硫代羧酸甲酯;

14) 噁唑菌酮, 对应于 5-甲基-5-(4-苯氧基)-3-(苯基氨基)噁唑烷-2,4-二酮;

15) 咪唑菌酮, 对应于 4-甲基-4-苯基-1-(苯基氨基)-2-甲基硫代-咪唑啉-5-酮;

16) Cyazofamide, 对应于 2-氰基-4-氯-5-(4-甲基苯基)-1-(N,N-二甲基氨基氨基磺酰基)-咪唑;

17) 氟啶胺, 对应于 3-氯-N-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)- α , α -三氟-2,6-二硝基-对-甲苯胺;

- 18) 烯酰吗啉, 对应于 (E, Z)-4-[3-(4-氟苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰基]-吗啉; 或对应于 (E, Z)-4-[3-(4-氟苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰基]-吗啉的氟吗啉 (SYP-L190);
- 19) 氟酰菌胺, 对应于 N,N-二乙基-[4-三氟甲基-6-(3,4-二甲氧基苯基)]苯甲酰胺;
- 20) 百菌清, 对应于 1,3-二氟基-2,4,5,6-四氯苯;
- 21) 福美双, 对应于双(二甲基-硫代氨基甲酰基)二硫化物(聚合物);
- 22) 甲基代森锌, 对应于亚丙基双(二硫代氨基甲酸)的锌盐(聚合物);
- 23) 代森锰锌, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锰盐和锌盐(聚合物);
- 24) 代森锰, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锰盐(聚合物);
- 25) 代森锌, 对应于亚乙基双(二硫代氨基甲酸)的锌盐(聚合物);
- 26) 抑菌灵, 对应于 N-二氯氟甲基硫代-N',N'-二甲基-N-苯基硫酰胺;
- 27) 对甲抑菌灵, 对应于 N-二氯氟甲基硫代-N',N'-二甲基-N-对-甲苯基硫酰胺;
- 28) 克菌丹, 对应于 N-(三氯甲基硫代)环己-4-烯-1,2-二甲酰亚胺;
- 29) 灭菌丹, 对应于 N-(三氯甲基硫代)酞酰亚胺;
- 30) 二噻农, 对应于 5,10-二氢-5,10-二氧代萘并-[2,3-b]-1,4-二硫杂苯(dithiine)-2,3-二腈;
- 31) 土菌灵, 对应于乙基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑基醚;
- 32) 噁霉灵, 对应于 5-甲基异噁唑-3-醇;
- 33) Protiocarb, 对应于 S-乙基-(3-二甲基氨基丙基)硫代氨基甲酸酯;

- 34) 霜霉威, 对应于(3-二甲基氨基)丙基氨基甲酸丙酯;
- 35) 铜(I)或铜(II)的盐, 如氯化铜、氢氧化铜或硫酸铜;
- 36) 嘧菌胺, 对应于N-(4-甲基-6-丙-1-炔基嘧啶-2-基)苯胺;
- 37) Pirymethanil, 对应于N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺;
- 38) 嘧菌环胺, 对应于N-(4-甲基-6-环丙基嘧啶-2-基)苯胺;
- 39) R-3-氨基丁酸或RS-3-氨基丁酸;
- 40) 苯酰菌胺, 对应于3,5-二氯-N-(3-氯-1-乙基-1-甲基-2-氧代丙基)-对-甲苯甲酰胺;
- 41) 水杨酸或其衍生物, 如水杨酸铜盐或乙酰水杨酸铜盐;
- 42) 肟菌酯, 对应于(E,E)-甲氧基亚氨基-{2-[1-(3-三氟甲基苯基)亚乙基氨基氧基甲基]苯基}乙酸甲酯;
- 43) Pyraclostrobin, 对应于N-(2-([1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基)苯基)-N-甲氧基氨基甲酸甲酯;
- 44) Picoxystrobin, 对应于(E)-2-{2-[6-(三氟甲基)吡啶-2-基氧基甲基]-苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯;
- 45) 噻唑菌胺, 对应于N-(α -氰基-2-噻吩甲基)-4-乙基-2-(乙基氨基)-5-噻唑甲酰胺;

亚磷酸盐 A) 优选钠盐、钾盐、镁盐、锰盐或锌盐。

在本发明的范畴内, 组分 A) 可以为亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌的单盐, 或任何比例的所述盐混合物。

仍旧在本发明的范畴内, 亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌可以为一价或二价, 或任何比例的一价或二价盐混合物。

特别地, 组分 B) 优选地选自 IR5885、IR6141、铜(I)和铜(II)的盐(如氯化铜、氢氧化铜或三价的硫酸铜)、二硫代氨基甲酸酯类(如代森锰锌、代森锌、甲基代森锌)、灭菌丹。

更优选的是, 组分 B) 选自 IR5885、IR6141、氯化铜和代森锰锌。

本发明优选的杀真菌组合物由包含 A) 亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和 B) 第二种选自 IR5885、IR6141 或铜(I)和铜(II)盐的杀真菌剂的混合物组成。

本发明优选的杀真菌组合物由混合物组成，该混合物包含 A) 亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和 B) 两种其它选自下组的杀真菌剂：IR5885 和代森锰锌、或 IR6141 和代森锰锌、或 IR5885 和 IR6141、或 IR5885 和霜脍氰、或 IR5885 和铜 (I) 盐、或 IR5885 和铜 (II) 盐、或 IR6141 和铜 (I) 盐、或 IR6141 和铜 (II) 盐。

化合物 (1) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”，1983，第 7 版，British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会)，第 148 页中。

化合物 (2) 描述于意大利专利申请号 No. MI98A002583 中。

化合物 (3) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”，1983，第 7 版，British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会)，第 32 页中。

化合物 (4) 描述于专利申请 WO 98 26654 A2。

化合物 (5) 描述于英国专利 GB 1,500,581 中。

化合物 (6) 描述于专利申请 WO 96 01559 A1 中。

化合物 (7) 描述于英国专利 GB 2,058,059 中。

化合物 (8) 描述于 “Phytopathological News (植物病原快报)” (1978)，第 9 卷，第 142 页中。

化合物 (9) 分别描述于专利申请 EP 550,788 和 EP 775696 中。

化合物 (10) 描述于欧洲专利申请 EP 382,375 中。

化合物 (11) 描述于欧洲专利申请 EP 253,213 中。

对应于实验代号 SSF-126 的化合物 (12) 描述于美国专利 5,185,242 中。

化合物 (13) 描述于美国专利 4,931,581 中。

化合物 (14) 描述于 “Brighton Crop Protection Conference - Pests and Diseases” 1996, Congress Acta 中。

化合物 (15) 描述于欧洲专利申请 EP 629,616 中。

也称作 IKF916 的化合物 (16) 描述于欧洲专利申请 EP 705,823 中。

化合物 (17) 描述于欧洲专利申请 EP 31,257 中。

化合物 (18) 分别描述于欧洲专利申请 EP 219,756 和 “Brighton Crop Protection Conference – Pests and Diseases” 2000, Congress Acta 中。

化合物 (19) 描述于欧洲专利申请 EP 360,701 和 EP 611,232 中。

化合物 (20) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 120 页中。

化合物 (21) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 534 页中。

化合物 (22) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 469 页中。

化合物 (23) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 339 页中。

化合物 (24) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 340 页中。

化合物 (25) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 569 页中。

化合物 (26) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 175 页中。

化合物 (27) 描述于 “The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第 7 版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第 537 页中。

化合物(28)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第87页中。

化合物(29)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第599页中。

化合物(30)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第225页中。

化合物(31)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第252页中。

化合物(32)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第314页中。

化合物(33)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第473页中。

化合物(34)描述于“The Pesticide Manual (农药手册)”, 1983, 第7版, British Crop Protection Council Ed. (英国作物保护委员会), 第471页中。

化合物(35)在市场上容易购得。

化合物(38)描述于专利申请 W0 95 15684 中。

化合物(39)描述于欧洲专利申请 EP 753,258 中。

化合物(40)描述于“Brighton Crop Protection Conference - Pests and Diseases” 1998, Congress Acta 中。

化合物(41)是商购可得的产品, 其铜盐描述于意大利专利申请号 No. MI 2001A002430 中。

化合物(42)描述于“Brighton Crop Protection Conference -

Pests and Diseases” 1998, Congress Acta 中。

化合物(43)和(44)描述于“Brighton Crop Protection Conference - Pests and Diseases” 2000, Congress Acta 中。

化合物(45)描述于欧洲专利申请号 EP 639574 中。

本发明包含亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和至少一种化合物(1) - (41)的杀真菌组合物对于大量真菌种类具有高的杀真菌活性。

本发明进一步的目的是涉及包含亚磷酸的碱金属或碱土金属盐、亚磷酸锰或亚磷酸锌和至少一种化合物(1) - (45)的组合物作为杀真菌剂的用途。

由所述组合物控制的致病菌和所施用作物的实例如下所示，仅仅用于阐明目的而不用于限制本发明：

葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*) (葡萄)；

蔓延疫霉 (*Phytophthora infestans*) (西红柿, 马铃薯)；

烟草疫霉 (*Phytophthora nicotianae*) (烟草, 观赏植物)；

棕榈疫霉 (*Phytophthora palmivora*) (可可)；

樟疫霉 (*Phytophthora cinnamomi*) (菠萝, 柑橘)；

辣椒疫霉 (*Phytophthora capsici*) (辣椒, 西红柿, 葫芦科植物)；

隐地疫霉 (*Phytophthora cryptogea*) (西红柿, 多刺疏林, 观赏植物)；

大雄疫霉 (*Phytophthora megasperma*) (观赏植物)；

柑橘疫霉 (*Phytophthora citri*) (柑橘)；

烟草霜霉 (*Peronospora tabacina*) (烟草)；

古巴假霜霉 (*Pseudoperonospora cubensis*) (甘蓝, 葫芦)；

葎草假霜霉 (*Pseudoperonospora humili*) (忽布)；

盘梗霉属 (*Bremia*) (生菜)。

本发明的组合物能发挥相当好的杀真菌活性，能有效地进行预防、保护、防治、系统性的、治疗和根除处理。

根据作物、致病菌、环境条件和所采用制剂的不同，本发明的组合物可以以不同量使用。

通常，本发明的杀真菌组合物以每公顷如下施用量使用：

- 1000 - 4000g 亚磷酸盐；
- 对于 1) 至 41) 的各个杀真菌剂来说，组合物中含有 5 - 3500g。

本发明的组合物可有效地施用于植物的任何部分，例如叶片、茎、枝条和根，或者在播种前施用于其种子上，或者施用于植物生长的土壤。

本发明的组合物可以以多种形式用于农业实践中，例如干粉剂、可湿性粉剂、乳油、微乳剂、膏剂、颗粒剂、溶液剂、悬浮剂等。组合物剂型的选择取决于具体的用途。

该组合物可以用已知方法制备，例如可以在表面活性剂存在下，通过用溶液介质和/或固体稀释剂来稀释或溶解活性物质。

可以使用的固体稀释剂或者载体是：二氧化硅、高岭土、膨润土、滑石、硅藻土、白云石、碳酸钙、氧化镁、白垩、粘土、合成硅酸盐、硅镁土、海泡石。

除水以外，多种溶剂可用作液体稀释剂，例如芳香族溶剂（二甲苯或烷基苯混合物）、烷属烃（石油馏分）、醇类（甲醇、丙醇、丁醇、辛醇、甘油）、胺类、酰胺类（N,N-二甲基甲酰胺，N-甲基吡咯烷酮）、酮类（环己酮、丙酮、苯乙酮、异佛尔酮、乙基戊基酮）、脂肪酸类（例如植物油，如菜籽油、向日葵油）、酯类（乙酸异丁酯，脂肪酸甲酯，例如从植物油的酯交换所获得的）。

可以用作表面活性剂的是烷基磺酸的钠盐、钙盐、三乙醇胺盐或三乙胺盐，烷基芳基磺酸盐，聚乙氧基化的烷基酚，与环氧乙烷缩合的脂肪酸，聚氧乙烯化的脂肪酸，聚氧乙烯化的山梨糖醇酯，木质素磺酸盐。

该组合物也可以含有用于特定目的的特殊添加剂，例如粘合剂如阿拉伯树胶、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮。

在本发明的杀真菌组合物中，活性物质的浓度范围为 0.1 至 98%，

优选为 0.5 至 90%。

视需要，可以将其它相容的活性成分加至本发明的组合物中，例如植物生长调节剂、抗菌剂、除草剂、杀虫剂、肥料。

提供下面的实施例仅仅是对本发明进行说明，而不是对此进行限定。

用于如下实施例 1-4 的亚磷酸钾 ($K_2HPO_3+KH_2PO_3$) 溶液是通过在 pH 6.6 处用氢氧化钾中和 500g/l 亚磷酸水溶液制得的。

实施例 1

在对于葡萄叶片的预防性施用中测定本发明组合物防治霜霉病（葡萄生单轴霉）的杀真菌效果。

利用对 4 次重复且每次重复 6-8 株植物的随机小区 (random block scheme) 试验的观察，进行控制葡萄生单轴霉的大田药效测试。

用基于亚磷酸钾 ($K_2HPO_3+KH_2PO_3$) 的水溶液与化合物 IR6141 (化合物号 4) 的即刻混合的组合物；或者与适宜配制为可湿性粉剂 25 W 的化合物 IR5885 (化合物号 2) 的即刻混合的组合物；或者与配制为可湿性粉剂的基于化合物 IR5885 和氯氧化铜组合的即刻混合的组合物喷雾处理葡萄 (Barbera 品种) 植株叶片的两面。

试验的进行是在每 7 天的固定时间 (fixed cadence)，采用亚磷酸钾溶液与 IR 6141 的混合物进行处理，以及在每 10 天的固定时间下，采用所述亚磷酸钾溶液与 IR 5885、或 IR 5885 和氯氧化铜的混合物进行处理。

当在未处理空白区显现致病菌的存在时，测定叶片和葡萄串 (bunches)。

叶片的测定是通过每个小区 (总共 400 叶片) 计数 100 葡萄叶片并确定引发病害的叶片表面积百分比。

葡萄串的测定是通过分析所有的并考虑损害表面的百分比。

用基于亚磷酸钾盐与化合物 IR5885 (化合物号 2) 的即刻混合的组合物；或与化合物 IR6141 (化合物号 4) 的即刻混合的组合物；或

与基于化合物 IR5885 和氯化铜（化合物号 35 的实例）组合的即刻混合的组合物，与同样与三乙磷酸铝的混合物相比，在 Piemonte 和 Emilia 地区进行的大田试验数据示于表 1-2。

表 1: 在 2002 年的实验季节期间，在意大利于葡萄上平均进行 4 次实验

	活性成分剂量 (g/hl)	发病叶片的控制%	发病葡萄串的控制%
IR6141+亚磷酸钾	10 + 120	95	93
IR6141+三乙磷酸铝	10 + 120	92	90
未处理空白 (*)		78	45

(*) % 发病指数

表 2: 在 2002 年的实验季节期间，在意大利于葡萄上平均进行 5 次实验

	活性成分剂量 (g/hl)	发病叶片的控 制%	发病葡萄串的 控制%
IR5885+亚磷酸钾	12 + 120	94	97
IR5885+三乙磷酸铝	12 + 120	92	94
IR5885+氯化铜 + 亚磷酸钾	12 + 90 + 120	99	99
IR5885+氯化铜+三乙磷酸铝	12 + 90 + 120	93	96
未处理空白 (*)		84	65

(*) % 发病指数

实施例 2

在对于葡萄叶片的预防性施用中测定防治霜霉病（葡萄生单轴霉）的杀真菌效果。

与实施例 1 中所述方法相似，进行控制葡萄上的葡萄生单轴霉的大田药效试验。

用基于亚磷酸钾 ($K_2HPO_3+KH_2PO_3$) 水溶液与配制为可湿性粉剂 50 WP

的氯化铜（化合物号 35 的实例）的即刻混合的组合物喷雾处理葡萄植株（Barbera 品种）。

试验的进行是在每 7 天的固定时间下进行处理。

用基于亚磷酸钾盐与氯化铜的即刻混合的组合物，相比于其与三乙磷酸铝的类似混合物，在 Piemonte 和 Emilia 地区进行的大田实验数据示于表 3 中。

表 3: 在 2002 年的实验季节期间，在意大利于葡萄上平均进行 2 次实验

	活性成分剂量 (g/hl)	发病叶片的控制%	发病葡萄串的控制%
氯化铜+亚磷酸钾	80 + 120	81	95
氯化铜+三乙磷酸铝	80 + 120	58	73
未处理空白 (*)		45	87

(*) % 发病指数

实施例 3

在对于马铃薯叶片的预防性施用中测定本发明组合物防治马铃薯疫霉病（蔓延疫霉）的效果。

利用对 4 次重复和每次重复 18-20 株植物的随机小区实验的观察，进行控制蔓延疫霉的大田药效测试。

用基于亚磷酸钾 ($K_2HPO_3 + KH_2PO_3$) 水溶液与化合物 IR6141 (化合物号 4) 和代森锰锌 (化合物号 23) 混合物的即刻混合的组合物；或者与化合物 IR5885 (化合物号 2) 和代森锰锌 (化合物号 23) 混合物的即刻混合的组合物喷雾处理马铃薯 (Miura 品种) 植株叶片的两面。两种混合物适宜配制为可湿性粉剂 WP。

试验的进行是在每 7 天的固定时间，采用亚磷酸钾溶液与 IR 6141 进行处理，以及在每 10 天的固定时间，采用所述亚磷酸钾溶液与 IR 5885 的混合物进行处理。

当在未处理空白区显现致病菌的存在时，进行测定。

叶片的测定是通过每个小区（总共 400 叶片）计数 100 马铃薯叶片并确定引发病害的叶片表面积百分比。

用亚磷酸钾盐与化合物 IR5885（化合物号 2）和代森锰锌（化合物号 23）混合物的即刻混合的组合物；或与化合物 IR6141（化合物号 4）和代森锰锌（化合物号 23）混合物的即刻混合的组合物，与无亚磷酸钾盐的类似混合物相比，在英国进行的大田实验数据示于表 4 和 5 中。

通过利用 Limpel 公式(“Pesticide Science(农药科学)”(1987), 第 19 卷, 第 309 - 315 页)对所获得的结果进行分析, 由单独的亚磷酸钾盐的活性可以确定待测组合物可能具有的增效作用:

$$E = x + y - (x * y / 100)$$

其中:

- E 为无增效作用时预期的杀真菌活性, 来自混合 g. x 的化合物 X 和 g. y 的化合物 Y 所获得的混合物;
- x 为单独使用剂量为 g. x 的化合物 X 的活性;
- y 为单独使用剂量为 g. y 的化合物 Y 的活性;

当组合物的试验值 (85%) 与 E 计算值 (71%) 之间的比例高于 1 时, 证明有增效作用。

表 4: 在 2002 年的实验季节期间, 在英国于马铃薯上平均进行 3 次实验

	活性成分剂量 (g/hl)	发病叶片的控制 %
IR6141+代森锰锌+亚磷酸钾	80 + 1300 + 1400	85
IR6141+代森锰锌	80 + 1300	62
亚磷酸钾	1400	23
未处理空白 (*)		95

(*) % 发病指数

表 5: 在 2002 年的实验季节期间, 在法国于马铃薯上平均进行 4 次实验

	活性成分剂量 (g/hl)	发病叶片的控制 %
IR5885+代森锰锌+亚磷酸钾	120 + 1200 + 1400	90
IR5885+代森锰锌	120 + 1200	76
未处理空白 (*)		89

(*) % 发病指数

实施例 4

在对于温室中的葡萄叶片的预防性施用中测定防治霜霉（葡萄生单轴霉）的杀真菌效果。

在调控环境（25℃，相对湿度 60%）中，对生长在盆中的葡萄植株（cv. Dolcetto）的叶片在其两面喷洒下面测试化合物的丙酮水溶液（20 体积%的丙酮）、亚磷酸钾（ $K_2HPO_3+KH_2PO_3$ ）水溶液和两组分的混合物。

处理后 7 天，在底面用葡萄生单轴霉孢子的水性悬浮液（200,000 孢子/毫升）喷洒经处理的植物和未经处理的对照植物的叶片；在湿度饱和的环境下，于 21℃ 下保持 24 小时后，将植物转至另外的调控环境（相对湿度 70%，21℃）7 天。

在这段时期之后，计算侵染程度，经测试化合物的活性表示为与未经处理的对照相比的病害控制%：100 = 健康植物；0 = 完全侵染植物。

表 6-20 显示了在所示剂量下，由单独测试化合物及其与亚磷酸钾的混合物所获得的结果。当发现病害控制值%高于使用 Limpel 公式（参见实施例 3）的预期值时，证明存在增效作用。

表 6: 亚磷酸钾 + 霜脍氰 (化合物 1) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
霜脍氰	30	59	-
亚磷酸钾	60	35	-
霜脍氰 + 亚磷酸钾	30 + 60	80	73.35

表 7: 亚磷酸钾 + 甲霜灵 (化合物 5) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
甲霜灵	0.20	45	-
亚磷酸钾	60	35	-
甲霜灵 + 亚磷酸钾	0.20 + 60	76	64.25

表 8: 亚磷酸钾 + 高效甲霜灵 (化合物 6) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
高效甲霜灵	0.10	48	-
亚磷酸钾	60	35	-
高效甲霜灵 + 亚磷酸钾	0.10 + 60	77	66.20

表 9: 亚磷酸钾 + 异丙菌胺防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
异丙菌胺	0.45	50	-
亚磷酸钾	60	35	-
异丙菌胺 + 亚磷酸钾	0.45 + 60	84	67.50

表 10: 亚磷酸钾 + 苯噻菌胺防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
苯噻菌胺	0.25	47	-
亚磷酸钾	60	35	-
苯噻菌胺 + 亚磷酸钾	0.25 + 60	80	65.55

表 11: 亚磷酸钾 + 嘧菌酯 (化合物 10) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
嘧菌酯	0.11	69	-
亚磷酸钾	60	35	-
嘧菌酯 + 亚磷酸钾	0.11 + 60	85	79.85

表 12: 亚磷酸钾 + 噁唑菌酮 (化合物 14) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
噁唑菌酮	0.45	56	-
亚磷酸钾	60	35	-
噁唑菌酮 + 亚磷酸钾	0.45 + 60	81	71.40

表 13: 亚磷酸钾 + 咪唑菌酮 (化合物 15) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
咪唑菌酮	10	60	-
亚磷酸钾	60	35	-
咪唑菌酮 + 亚磷酸钾	10 + 60	85	74.00

表 14: 亚磷酸钾 + Cyazofamide (化合物 16) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
Cyazofamide	15	68	-
亚磷酸钾	60	35	-
Cyazofamide + 亚磷酸钾	15 + 60	87	79.20

表 15: 亚磷酸钾 + 烯酰吗啉 (化合物 18) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
烯酰吗啉	0.45	73	-
亚磷酸钾	60	35	-
烯酰吗啉 + 亚磷酸钾	0.45 + 60	91	82.45

表 16: 亚磷酸钾 + 百菌清 (化合物 20) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
百菌清	7.5	46	-
亚磷酸钾	60	35	-
百菌清 + 亚磷酸钾	7.5 + 60	72	64.90

表 17: 亚磷酸钾 + 苯酰菌胺 (化合物 40) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
苯酰菌胺	0.45	54	-
亚磷酸钾	60	35	-
苯酰菌胺 + 亚磷酸钾	0.45 + 60	76	70.10

表 18: 亚磷酸钾 + 噁霜灵 (化合物 7) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
噁霜灵	0.20	49	-
亚磷酸钾	60	35	-
噁霜灵 + 亚磷酸钾	0.20 + 60	74	66.85

表 19: 亚磷酸钾 + 呋酰胺 (化合物 8) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量 (ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
呋酰胺	0.20	53	-
亚磷酸钾	60	35	-
呋酰胺 + 亚磷酸钾	0.20 + 60	79	69.45

表 20: 亚磷酸钾 + 氟啶胺 (化合物 17) 防治葡萄叶片上的葡萄生单轴霉的活性。

测试化合物	活性成分剂量(ppm)	病害控制 %	
		测试	预期
氟啶胺	20	48	-
亚磷酸钾	60	35	-
氟啶胺 + 亚磷酸钾	20 + 60	71	66.20