

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 47/00

A01N 37/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410045998.3

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1550137A

[22] 申请日 1995.6.30

[21] 申请号 200410045998.3

分案原申请号 01116373.9

[30] 优先权

[32] 1994.7.11 [33] CH [31] 2208/94-3

[71] 申请人 辛根塔参与股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 C·奴林格 J·E·N·格金

D·索兹

[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 张 敏

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 双组分和三组分杀真菌混合物

[57] 摘要

当与代森锰锌, 百菌清, 铜盐, 灭菌丹, 氟啶胺或霜脲氰(对于后者来说还可以与其他五种组分之一一起使用)混合使用时, R-对映体含量大于 70%(重量)的甲霜灵或纯 R-甲霜灵与其中甲霜灵以外消旋体形式使用的类似混合物相比对植物病害表现出显著增加的杀真菌作用。

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

1. 一种以甲霜灵为基础的双组分或三组分杀真菌组合物, 其中大于 70% (重量) 的甲霜灵是 R-对映体 (I), 且该组合物还包含下列组分作其他组分:

IIB) 百菌清、IID) 灭菌丹、IIE) 氟啶胺或 IIF) 霜脲氰, 当采用 IIF) 时, 也可以有选自 IIA) 代森锰锌和 IIB 至 IIE 的第三组分存在。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 I: II 的重量比是 10: 1 至 1: 100。

3. 根据权利要求 2 的组合物, 其中 I: II 的重量比是 5: 1 至 1: 30。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中甲霜灵的 R-对映体含量大于 85% (重量)。

5. 根据权利要求 4 的组合物, 其中甲霜灵的 R-对映体含量大于 92% (重量)。

6. 根据权利要求 5 的组合物, 其中采用基本没有 S-对映体的纯 R-甲霜灵。

7. 根据权利要求 1 的组合物, 其中采用百菌清 (IIB) 作为混合物的第二组分, R-甲霜灵与 IIB 的重量比是 2: 1 至 1: 12。

8. 根据权利要求 1 的组合物, 其中采用灭菌丹 (IID) 作为混合物的第二组分, R-甲霜灵与 IID 的重量比是 3: 1 至 1: 10。

9. 根据权利要求 1 的组合物, 其中采用氟啶胺 (IIE) 作为混合物的第二组分, R-甲霜灵与 IIE 的重量比是 5: 1 至 1: 20。

10. 根据权利要求 1 的组合物, 其中采用霜脲氰 (IIF) 作为混合物的第二组分, R-甲霜灵与 IIF 的重量比是 6: 1 至 1: 6。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中除 R-甲霜灵 (I) 和霜脲氰 (IIF) 外, 还使用代森锰锌 (IIA) 作第三组分, 其重量比 I: IIF: IIA=1 至 7: 1: 4 至 10。

12. 根据权利要求 10 的组合物, 其中除 R-甲霜灵 (I) 和霜脲氰 (IIF) 外, 还使用灭菌丹 (IID) 作第三组分, 其重量比 I: IIF: IID=1 至 7: 1: 2 至 8。

13. 一种在植物、植物部分或其生长场所控制和防止卵菌纲侵染的方法, 它包含以任何所需的顺序、同时或紧接着连续施用 R-对映体含量大于 70% (重量) 的甲霜灵和另一种选自 IIB) 百菌清、IID) 灭菌丹、IIE) 氟啶胺和 IIF) 霜脲氰的杀真菌组分。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中当使用霜脲氰 (IIF) 时, 还使用代森锰锌 (IIA) 和提到的 IIB 至 IIE 组分之一作为第三组分。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中采用的甲霜灵的 R-对映体含量大于 85% (重量)。

16. 根据权利要求 13 的方法, 其中采用的甲霜灵的 R-对映体含量大于 92% (重量)。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中采用基本上没有 S-对映体的 R-甲霜灵作为甲霜灵组分。

18. 根据权利要求 13 的方法，其中控制的是疫霉属数种、单轴霉属、腐霉属、假霜霉属、西方白锈属和/或盘梗霉属。

双组分和三组分杀真菌混合物

本发明涉及以 R - 对映体含量大于 70 % (重量) 的甲霜灵 (metalaxyl) 为基础的双组分和三组分杀真菌混合物, 以及涉及其控制和防止卵菌纲侵染的用途。甲霜灵组分称作活性成分 I。

下列杀真菌剂可以用作混合物的第二组分:

IIA) 代森锰锌;

LIB) 百菌清;

II C)铜盐,例如 CuCO_3 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuCl_2 ,特别是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

IID) 灭菌丹;

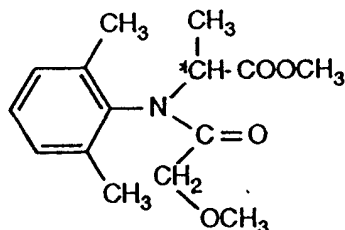
III E) 氟啶胺 [= 3-氯-N-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)- α, α, α -三氟-2,6-二硝基-对甲苯胺] ;

和

IIF) 霜脲氰 (cymoxanil), 它可以单独使用或者可以与上述组分 IIA 至 IIE 之一混合 (三组分混合物)。

更具体的说，本发明涉及包含 R - 对映体含量大于 85 %（重量），优选大于 92 %（重量）的甲霜灵的混合物，且特别是包含含有基本上不含 S - 对映体的纯 R - 对映体的甲霜灵的混合物。

甲霜灵的结构式为



它具有不对称 C*原子，且可以以常规的方式拆分成对映体（ GB-P.1 500 581 ）。自 1975 年以来，本领域的技术人员已经知道，在杀真菌作用上，

R - 对映体远优于 S - 对映体, 而且实际上把它看作是纯粹的作用机理。商品甲霜灵以外消旋体的形式存在。同样, 商业上或以另外的方式, 甲霜灵外消旋体与代森锰锌、百菌清、铜制剂、灭菌丹、氟啶胺或霜脲氰的混合物也是已知的。在过去, 对拆分外消旋体没有任何实际需要。在外消旋体中一半是所需的 R - 对映体。

现已完全令人惊异地发现, 纯的或大于 70 % 的 R - 甲霜灵, 与杀真菌组分 IIA 至 IIF 混合时, 会获得增效作用, 这种作用在某些情况下, 会超出先前已知的以外消旋体为基础的混合物的 10 倍。已知外消旋体的一半是 R - 对映体, 料想的倍数大致是 2, 或最多是 3。

由于此完全出人意外的结果, 本发明丰富了现有技术, 并代表了一种可能的以环境保护方式减少用于防治植物上卵菌纲的杀真菌剂总量的方法。

除了涉及双组分混合物 I: II 外, 本发明还涉及一种防治真菌的方法, 它包含以任何所需的顺序或同时用 a) 组分 I 和 b) 式 II 的活性成分处理受真菌感染或受真菌侵染威胁的场所, 例如植物。

二种活性成分的有利的混合比是 I: II = 10: 1 至 1: 100, 优选 I: II = 5: 1 至 1: 30。在许多情况下, 活性物质的混合比是 I: II = 1: 1 至 1: 20, 例如, 2: 5, 1: 4, 1: 8 或 1: 10 的混合物是有利的。

根据本发明的活性成分混合物 I + II 具有非常优越的保护栽培作物的治疗、预防和内吸杀真菌性能。本发明的活性成分混合物可以用来抑制或消灭不同有用作物的植物上或植物部分(果、花、叶、茎、块茎或根)上的微生物, 同时, 以后长出的植物部分也受到保护, 使之免受这类微生物的侵染。这还特别适合于对甲霜灵已具有降低的敏感性的微生物。

式 I 和 II 的活性成分混合物通常以组合物的形式使用。R - 甲霜灵(式

I) 和式 II 活性成分可以同时或以紧接着连续施于意欲处理的区域或植物, 如果需要, 可与配制技术中常采用的其它的载体、表面活性剂或其它促进施用的辅助剂一起使用。

适合的载体和辅助剂可以是固体或液体, 且是在配制技术中通常采用的物质如天然或再生的矿物质、溶剂、分散剂、润湿剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或化肥。

优选的施用包含至少活性成分 I 和 II 之一的活性成分混合物的方法是施用于植物的地上部分, 特别是叶面(叶面施用)。施用的次数和剂量取决于病原的生物学条件和气候环境条件。另一方面, 活性成分可以经土壤由根系渗入植物中(内吸作用), 如果用液体制剂浸渍植物生长处或是将此物质以固体形式掺入土壤, 例如, 以颗粒形式(土壤施用)的话。

组合的化合物以未改性的形式, 或优选与常用于配制技术中的辅助剂一起使用, 用已知的方式配制成例如可乳化浓缩物、可涂敷膏剂、直接可喷雾或可稀溶液、稀乳液、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉剂、颗粒剂、或用聚合物包封的胶囊。与组合物的性质一样, 施用方法如喷雾、弥雾、喷粉、撒施、涂刷或浇泼可根据意欲的目的和流行的环境选择。活性成分混合物的有利的施用量通常是每公顷 50 至 1800g 活性成分(a.i.), 优选 100g 至 1000g a.i./ha。R - 甲霜灵(I)与代森锰锌(IIA)的混合物以 100g 至 120g I 和 1600g IIA 的施用量是有利的。

制剂可以以已知的方式制备, 例如, 通过将活性成分与填充剂如溶剂、固体载体和(如果适宜)表面活性化合物(表面活性剂)均匀混合和/或研磨。

一般而言, 农业化学组合物包含 0.1 至 99 %, 优选 0.1 至 95 % 的式 I 和 II 的活性成分, 99.9 至 1 %, 优选 99.9 至 5 % 固体或液体辅助剂, 和 0 至 25 %, 优选 0.1 至 25 % 的表面活性剂。

虽然商业产品更优选配成浓缩物，但最终的使用者一般使用稀释的制剂。

适合的目标作物特别是马铃薯、葡萄、啤酒花、玉米、甘蔗、烟草、蔬菜（蕃茄、辣椒、莴苣等），以及香蕉、天然橡胶植物，以及草坪和观赏植物。同样也适合于特别是已由与甲霜灵有关的文献知晓的其它的受到霜霉病（downy mildew）威胁的植物。

下面的实施例旨在说明本发明，“活性成分 I”是指特定的混合比例的 R - 甲霜灵和化合物 II 的混合物。

可湿性粉剂	a)	b)	c)
活性成分	27%	51%	75%
〔 I:IIA=1:4(a),1:16(b),2:13(c) 〕			
木素磺酸钠	5 %	5 %	—
十二烷基硫酸钠	3 %	—	5 %
二异丁基萘磺酸钠	—	6 %	10 %
辛基酚聚乙二醇醚 (7 - 8 摩尔的环氧乙烷)	—	2 %	—
高度分散的硅酸	5 %	10 %	10 %
高岭土	60 %	26 %	—

将活性成分与辅助剂充分混合，并将此混合物在适合的磨中充分研磨，得到可湿性粉剂，它可以用水稀释成任何所需浓度的悬浮液。

可乳化浓缩物

活性成分	10 %
(I:IIA, IIB, IID 或 IIE=3:7)	
辛基酚聚乙二醇醚	3%

(4 - 5 摩尔的环氧乙烷)

十二烷基苯磺酸钙	3 %
蓖麻油聚乙二醇醚	4 %
(35 摩尔的环氧乙烷)	
环己酮	30 %
二甲苯混合物	50 %

可以用水将此浓缩物稀释, 制备出可用在作物保护中的任何所需稀释度的乳液。

挤出颗粒剂

活性成分 (I:HC=1:4)	15 %
木素磺酸钠	2 %
羧甲基纤维素	1 %
高岭土	82 %

将活性成分与辅助剂混合, 并研磨, 将此混合物用水润湿。将此混合物挤出, 随后在空气流中干燥。

涂敷颗粒剂

活性成分 (I:HD=3:5)	8 %
聚乙二醇 (MW200)	3 %
高岭土	89 %
(MW = 分子量)	

在混合机中, 将磨细的活性成分均匀涂到已用聚乙二醇润湿的高岭土上。用此方法, 得到无粉尘的涂敷颗粒剂。

悬浮浓缩物

活性成分 (I: IIF: IIA = 3: 1: 7)	44 %
丙二醇	10 %

壬基酚聚乙二醇醚 (15 摩尔环氧乙烷)	6 %
木素磺酸钠	10 %
羧甲基纤维素	1 %
硅氧烷油 (75 % 的水乳液形式)	1 %
水	28 %

将磨细的活性成分与辅助剂一起紧密混合，得到悬浮浓缩物，由此悬浮浓缩物可以用水稀释制成任何所需稀释度的悬浮液。可以用这些稀释液通过喷雾、浇注或浸渍来处理活体植物，保护它们免受微生物的侵染。

生物实施例

当活性成分组合的杀真菌作用大于活性成分单独施用的作用之和时，杀真菌剂便具有增效作用。

对于一给定的活性成分组合，例如二种杀真菌剂的组合，其预期的作用 E 遵循 COLBY 公式，且可以按如下计算 (COLBY, L.R. “ Calculating synergistic and antagonistis responses of herbicide combinations ” .Weeds 15, pp20-22, 1967) (LIMPEL 等, 1062 “ Weeds control by ... certain combinations ” .Proc. NEWCL, Vol. 16, pp.48-53) :

(mga.i./L=每升的活性成分或其复合的毫克数)

X = 杀真菌剂 I 在 p mg a.i./L 下的作用效果 %

Y = 杀真菌剂 II 在 q mg a.i./L 下的作用效果 %

E = 杀真菌剂 I + II 在 p + q mg a.i./L 的使用量下的预期作用效果 % (加合作用)

然后按 COLBY 公式: $E = X + Y - X \times Y/100$

如果实际观察的作用值 (O) 大于预期的作用值，则组合的作用是超

加合的，即是增效的。

1) 对葡萄上的葡萄生单轴霉的作用

让品种为“Gutedel”的葡萄秧在温室条件下生长，每盆(直径 = 6cm)一株，在二叶期用由可乳化浓缩物制备的活性成分混合物喷雾。每批四株，使用下列浓度的活性成分：

甲霜灵外消旋体： 2mg 和 6mg a.i./L；

R - 甲霜灵 (100 %)： 0.06mg 和 0.6mg a.i./L；

代森锰锌： 2mg 和 6mg a.i./L。

这些稀释液在叶面喷雾施用之前用软化水制备。为排除邻近处的气相甲霜灵的影响，用透明的塑料薄膜将所有的植物横向相互隔离开，并将植物在 20 - 22 °C 和相对湿度大致为 100 % 的暗室里放置一天。

然后，用刚制备的葡萄生单轴霉的对甲霜灵敏感的菌株的孢子囊悬浮液 (120 000/ml) 将植物的整个叶面均匀喷雾至液体向下滴流。然后，在 20 - 22 °C 人工光照 16 小时和相对湿度大致为 100 % 的条件下将植物放置 7 天。接下来评价感染情况，表中显示的是各处理的 4 次平行喷雾的平均值。各混合物的预期作用效果根据 COLBY 公式计算。

外消旋体甲霜灵和 R - 甲霜灵与残效组分代森锰锌混合的作用水平

甲霜灵 mg a.i./L	R-对映体 甲霜灵 mg a.i./L	代森锰锌 mg a.i./L	混合比	E 预期作用 效果 [COLBY]	O 观察的作 用效果
2					12
6					24
	0.06				12
	0.6				18
		2			0
		6			20

2		2	1:1	12	27
6		2	3:1	24	71
2		6	1:3	40	69
6		6	1:1	30	90
	0.06	2	1:33	12	43
	0.6	2	1:3	18	56
	0.06	6	1:100	30	64
	0.6	6	1:10	35	91

2mg 外消旋体甲霜灵与 2mg 或 6mg 代森锰锌混合的作用效果同 0.06mg 的 R - 对映体甲霜灵与 2mg 或 6mg 代森锰锌混合的作用效果相当。这表明, 当采用 R - 对映体代替外消旋体甲霜灵时, 作用效果要改善大约 30 倍。

2) 对蕃茄植物上的致病疫霉的作用

残效保护作用

栽培 3 周后, 用由活性成分混合物的可乳化浓缩物制备的一系列浓度的喷雾混合液往蕃茄植株上喷雾。48 小时后, 用该真菌的孢子囊悬浮液感染处理的植株。将感染植株在 90 - 100 % 的相对湿度和 20 ℃ 下培养 4 天后, 评价真菌侵染情况。

得到下列结果:

代森锰锌 [ppm a.i.]	甲霜灵 [ppm a.i.]	R-对映体甲霜 灵 [ppm a.i.]	作用百分率
20	2		18
6	0.6		0
20		2	75
6		0.6	7

氯化铜 [ppm a.i.]	甲霜灵 [ppm a.i.]	R-对映体甲霜 灵 [ppm a.i.]	作用百分率
60	6		35
60	2		17.5
60		6	75
60		2	50

3) 对马铃薯植株上的疫霉的作用

残效保护作用

栽培3周后，将2至3周龄的马铃薯植株（品种：Bintje）用由活性成分混合物的可乳化浓缩物制备的一系列浓度的喷雾混合液喷雾。24小时后，用该真菌的孢子囊悬浮液感染处理的植株。将感染植株在90 - 100 %的相对湿度和20℃下培养5天后，评价真菌侵染情况。

得到下列结果：

代森锰锌 [ppm a.i.]	甲霜灵 [ppm a.i.]	R-对映体甲霜 灵 [ppm a.i.]	作用百分率
20	2		70
6	0.6		15
20		2	100
6		0.6	50

氯化铜 [ppm a.i.]	甲霜灵 [ppm a.i.]	R-对映体甲霜 灵 [ppm a.i.]	作用百分率
60	6		17.5
60	2		0
60		6	70
60		2	35

用混合物的其他组分 IIB, IID, IIE 和 IIF 同样也获得显著增加的作用效果。

优选的混合比（按重量计）是

R - 甲霜灵（I）： IIA（代森锰锌） = 1： 1 至 1： 20

I： IIB（百菌清） = 2： 1 至 1： 12

I： IIC（铜制剂） = 5： 1 至 1： 30

I： IID（灭菌丹） = 3： 1 至 1： 10

I： IIE（氟吡啶胺） = 5： 1 至 1： 20

I: IIF (霜脉氰) = 6: 1 至 1: 6

I: IIF: IIA = 1 至 7: 1: 4 至 10

I: IIF: IID = 1 至 7: 1: 2 至 8。

用 R - 甲霜灵还观察到对其它的卵菌纲, 特别是霜霉目、假霜霉属、西方白锈、疫霉属数种、腐霉属、盘梗霉属和其它病原菌有显著的增强作用。