

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 43/90

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98804294.0

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252692A

[22]申请日 1998.4.6 [21]申请号 98804294.0

[30]优先权

[32]1997.4.18 [33]DE [31]19716256.8

[86]国际申请 PCT/EP98/01987 1998.4.6

[87]国际公布 WO98/47370 德 1998.10.29

[85]进入国家阶段日期 1999.10.18

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 K·斯泰泽尔 S·杜茨曼恩

A·莫勒-马希尼克

L·阿斯曼恩

[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 谭明胜

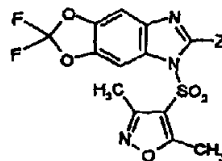
权利要求书 8 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 杀菌活性化合物的组合物

[57]摘要

通式(I)的卤代苯并咪唑,其中Z代表氟或溴,

和一组列于说明书中的活性物质(1至25)的新的活性物质的组合物 具有很好的杀菌特性。



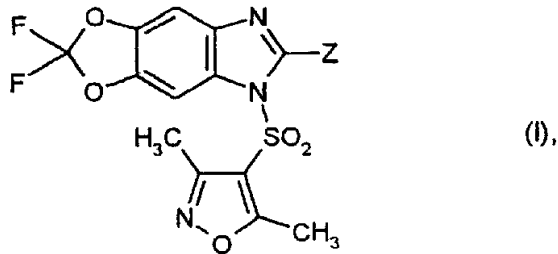
(I)

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 杀菌组合物，其特征是它们含有一种活性化合物组合物，其组成为通式 (I) 的卤代苯并咪唑衍生物

5



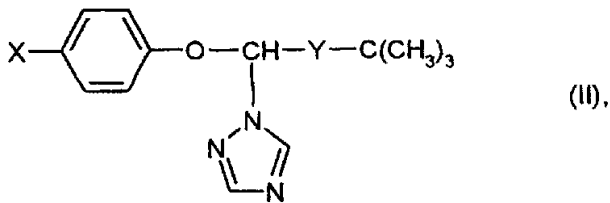
10 其中

Z 代表氯或溴，

和

(1) 通式 (II) 的三唑衍生物

15

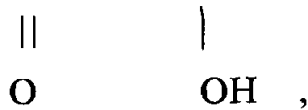


其中

20

X 代表氯或苯基，和

Y 代表 $-\text{C}-$ 或 $-\text{CH}-$

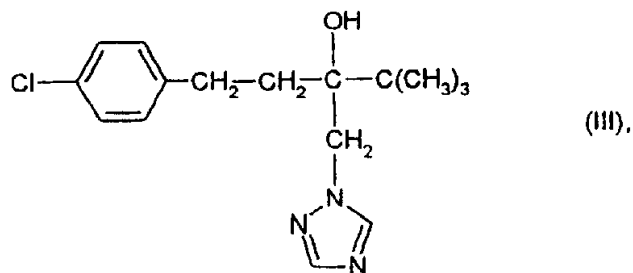


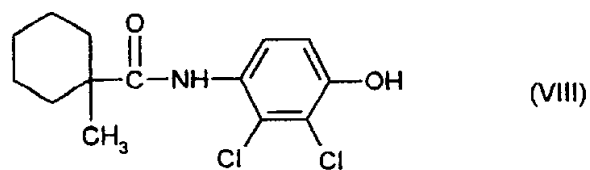
和/或

25

(2) 通式 (III) 的三唑衍生物 (戊唑醇)

30

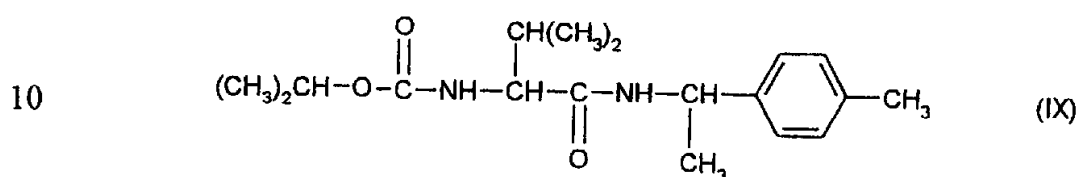




5

和/或

(8) 通式 (IX) 的化合物

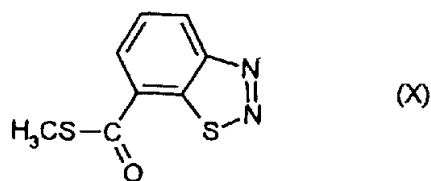


10

和/或

(9) 通式 (X) 的苯并噻二唑衍生物 (bendicar)

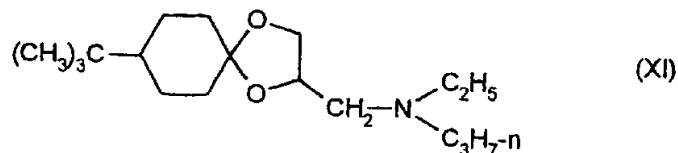
15



20 和/或

(10) 通式 (XI) 的 8 - 特丁基 - 2 - (N - 乙基 - N - 正丙基胺基) 甲基 - 1,4 - 二氧螺 - [5,4] - 癸烷 (螺噁茂胺)

25

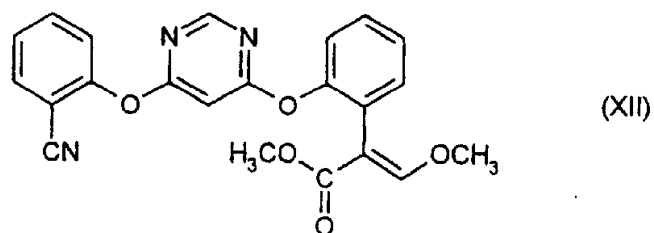


和/或

(11) 通式 (XII) 的化合物 (脞噻菌酯)

30

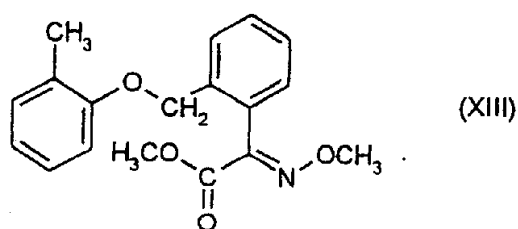
5



和/或

(12) 通式 (XIII) 的化合物 (亚胺菌)

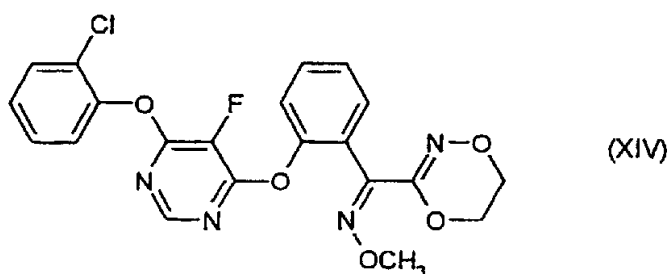
10



和/或

15 (13) 通式 (XIV) 的化合物

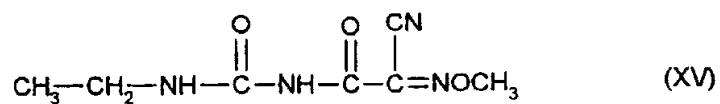
20



和/或

(14) 通式 (XV) 的氰脒衍生物 (清菌脲)

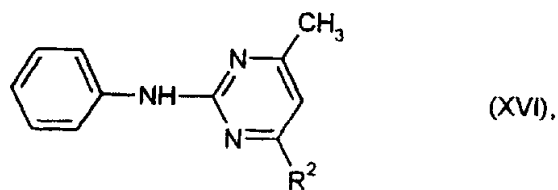
25



和/或

(15) 通式 (XVI) 的嘧啶衍生物

30



5

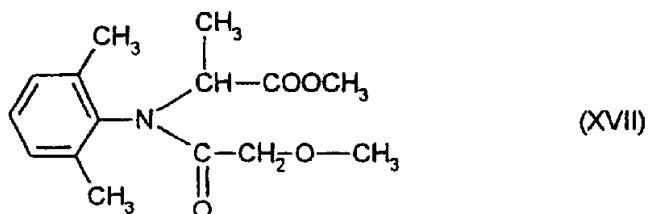
其中

R² 代表甲基或环丙基，

和/或

(16) 通式 (XVII) 的苯胺衍生物 (甲霜灵)

10

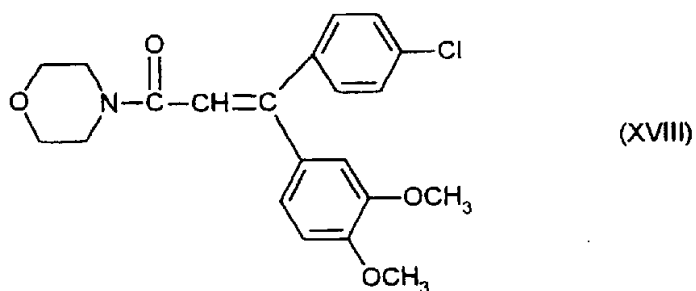


15

和/或

(17) 通式 (XVIII) 的吗啉衍生物 (dimetomorph)

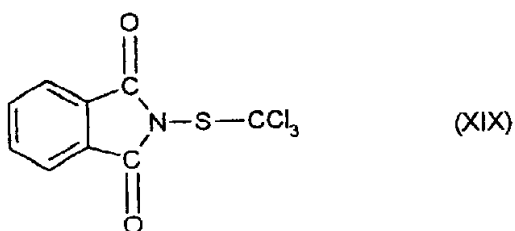
20



25 和/或

(18) 通式 (XIX) 的邻苯二甲酰亚胺衍生物 (灭菌丹)

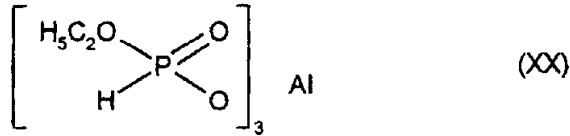
30



和/或

(19) 通式 (XX) 的磷化合物 (藻菌磷或乙磷铝)

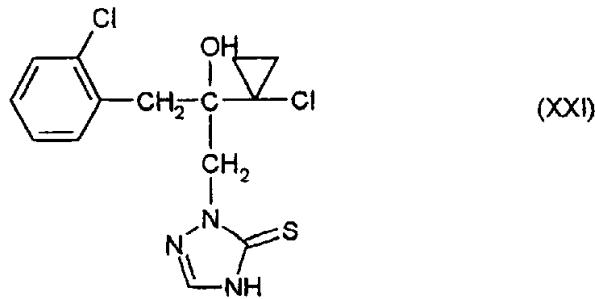
5



和/或

(20) 通式 (XXI) 的羟乙基三唑衍生物

10

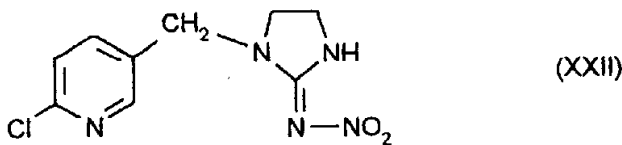


15

和/或

(21) 通式 (XXII) 的 1 - [(6 - 氯 - 3 - 吡啶基) 甲基] - N - 硝基 - 2 - 咪唑啉亚胺 (吡虫啉)

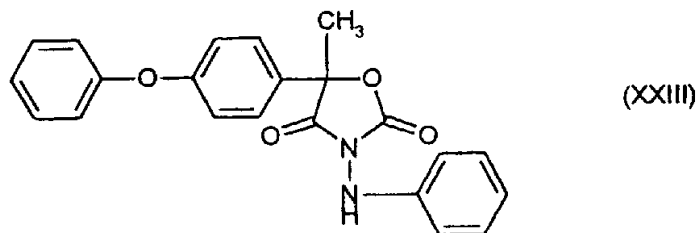
20



和/或

(22) 通式 (XXIII) 的噁唑啉二酮衍生物 (噁唑啉酮菌)

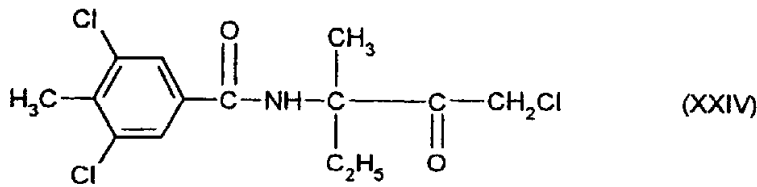
25



30

和/或

(23) 通式 (XXIV) 的苯甲酰胺衍生物

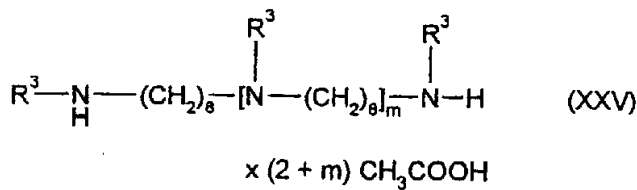


5

和/或

(24) 通式 (XXV) 的胍衍生物

10

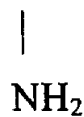


其中

m 代表从 0 到 5 的整数, 和

15

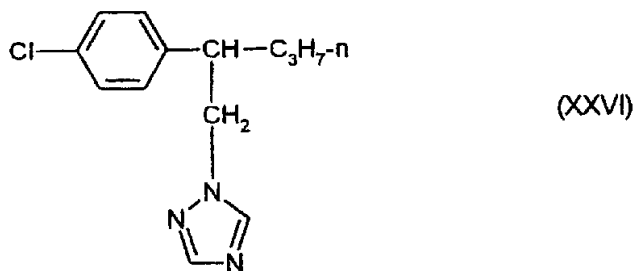
R³ 代表氢 (17 ~ 23 %) 或式 -C = NH 的基团 (77 ~ 83 %)



和/或

(25) 通式 (XXVI) 的三唑衍生物 (戊菌唑)

20



25

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征是在活性化合物组合物中, 通式 (I) 的活性化合物与 (1) 组活性化合物的重量比是在 1:0.1 和 1:20 之间, 与 (2) 组活性化合物的重量比是在 1:0.1 和 1:20 之间, 与 (3) 组活性化合物的重量比是在 1:1 和 1:150 之间, 与 (4) 组活性化合物的重量比是在 1:0.1 和 1:10 之间, 与 (5) 组活性化合物的重量比是在 1:1 和 1:150 之间, 与 (6) 组活性化合物的重量比是在 1:1 和 1:150 之间, 与 (7) 组活性化合物的重量比是在 1:0.1 和 1:50

之间,与(8)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(9)组活性化合物的重量比是在1:0.02和1:50之间,与(10)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:20之间,与(11)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(12)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(13)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(14)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(15)组活性化合物的重量比是在1:0.2和1:50之间,与(16)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(17)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(18)组活性化合物的重量比是在1:1和1:150之间,与(19)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:150之间,与(20)组活性化合物的重量比是在1:0.02和1:50之间,与(21)组活性化合物的重量比是在1:0.05和1:20之间,与(22)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(23)组活性化合物的重量比是在1:0.1和1:50之间,与(24)组活性化合物的重量比是在1:0.02和1:50之间和与(25)组活性化合物的重量比是在1:0.2和1:50之间。

3. 防治真菌的方法,其特征是将根据权利要求1的活性化合物组合物施用于真菌和/或它们的栖息地。

4. 根据权利要求1的活性化合物组合物在防治真菌方面的应用。

5. 制备杀菌组合物的方法,其特征是将根据权利要求1的活性化合物组合物与扩展剂和/或表面活性剂相混合。

说明书

杀菌活性化合物的组合物

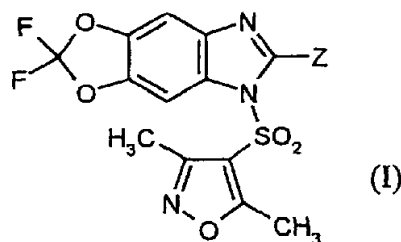
5 本发明涉及新颖的活性化合物的组合物，它含有已知的卤代苯并咪唑和另外已知的杀真菌的活性化合物，这种组合物非常适宜于防治植物病原真菌。

人们已知 1 - (3,5 - 二甲基 - 异噁唑 - 4 - 磺酰基) 2 - 溴 - 6,6 - 二氟 - [1,3] - 二氧杂 - [4,5f] - 苯并咪唑和 1 - (3,5 - 二甲基 - 异噁唑 - 4 - 磺酰基) - 2 - 氯 - 6,6 - 二氟 - [1,3] - 二氧杂 - [4,5f] - 苯并咪唑具有杀菌特性 (参见 WO 97 - 06171)。这些化合物的活性是好的，可是在低用量时，在某些情况下不够满意。

而且，人们也已知许多三唑衍生物，苯胺衍生物，二酰亚胺和其它杂环可用于防治真菌 (参见 EP - A 0 040 345, DE - A 2 201 063, DE - A2324010, 农药手册, 9 版 (1991), p. 249 和 827, EP - 15 A382 375 和 EP - A 0 515 901)。同样地，在低用量时，这些化合物的活性经常是不满意的。

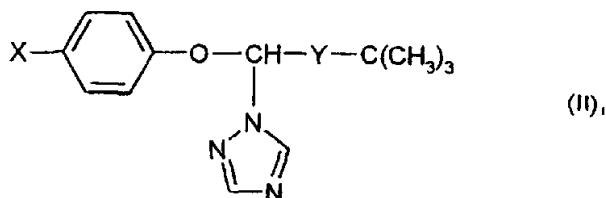
最后，也已知 1 - [(6 - 氯 - 3 - 吡啶基) - 甲基] - N - 硝基 - 2 - 咪唑啉亚胺可用于防治动物害物例如昆虫 (参见, 农药手册, 9 版 (1991) p. 491)。可是，至今尚未发现这些化合物的杀真菌活性。

20 现在已经发现，含有通式 (I) 的卤代苯并



咪唑，其中 Z 代表氯或溴，和

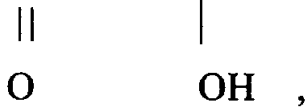
(1) 通式 (II) 的三唑衍生物



其中

X 代表氯或苯基, 和

Y 代表 - C - 或 - CH -

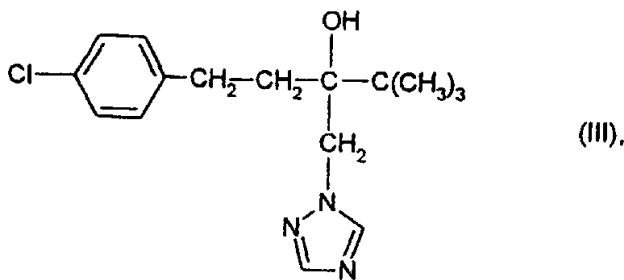


5

和/或

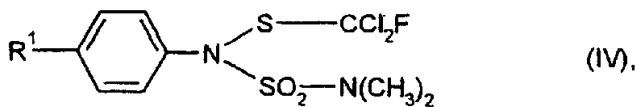
(2) 通式 (III) 的三唑衍生物 (戊唑醇)

10



15 和/或

(3) 通式 (IV) 的苯胺衍生物



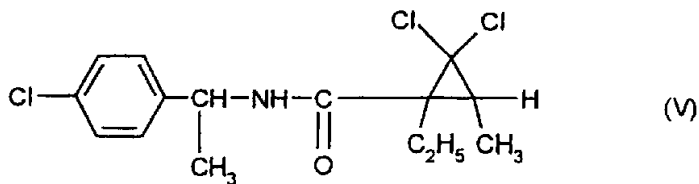
20 其中

R¹ 代表氢或甲基,

和/或

(4) 通式 (V) 的 N - [1 - (4 - 氯苯基) - 乙基] - 2,2 - 二氯 - 1 - 乙基 - 3 - 甲基 - 环丙烷甲酰胺

25



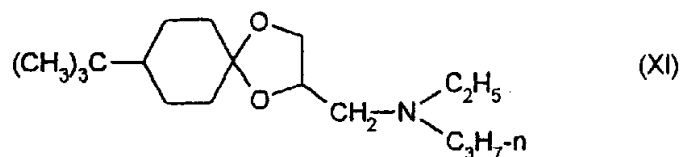
30 和/或

(5) 通式 (VI) 的丙撑 - 1,2 - 双 (二硫代氨基甲酸锌) (甲基代森锌)

和/或

(10) 通式 (XI) 的 8 - 特丁基 - 2 - (N - 乙基 - N - 正丙基胺基) 甲基 - 1,4 - 二氧螺 - [5,4] - 癸烷 (螺噁茂胺)

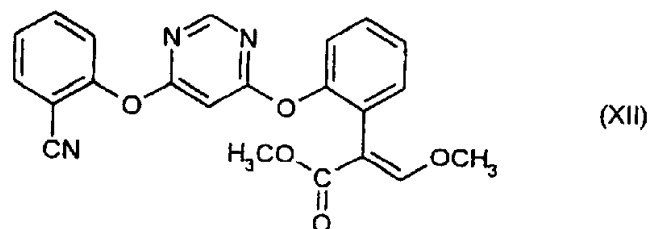
5



和/或

(11) 通式 (XII) 的化合物 (腈嘧菌酯)

10

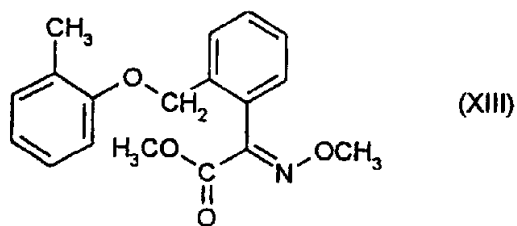


15

和/或

(12) 通式 (XIII) 的化合物 (亚胺菌)

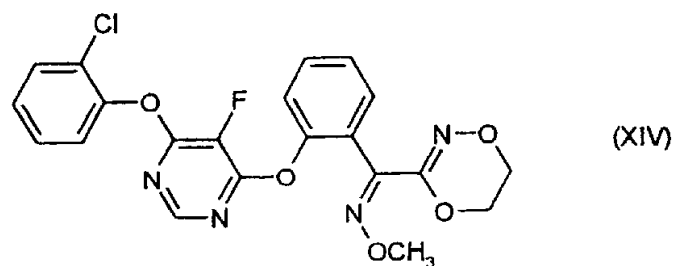
20



和/或

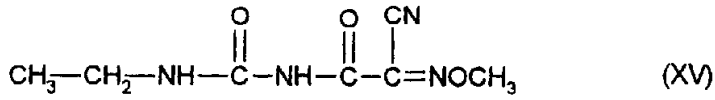
(13) 通式 (XIV) 的化合物

30



和/或

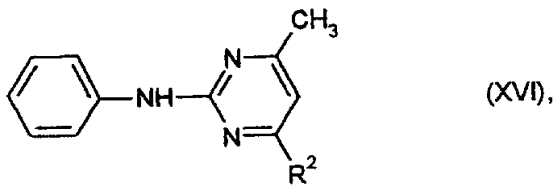
(14) 通式 (XV) 的氰脒衍生物 (清菌脲)



5

和/或

(15) 通式 (XVI) 的嘧啶衍生物



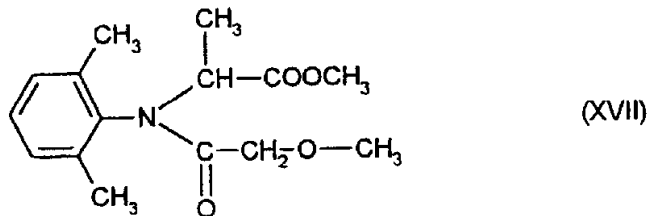
10

其中

R² 代表甲基或环丙基,

15 和/或

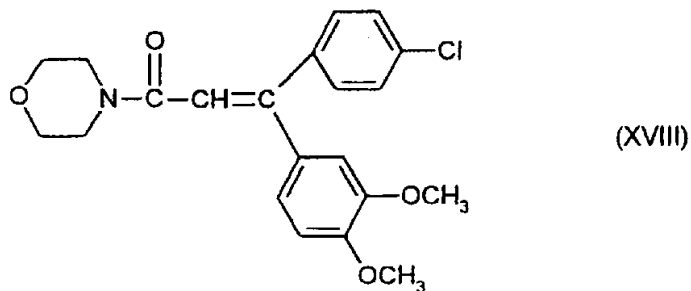
(16) 通式 (XVII) 的苯胺衍生物 (甲霜灵)



20

和/或

(17) 通式 (XVIII) 的吗啉衍生物 (dimetomorph)



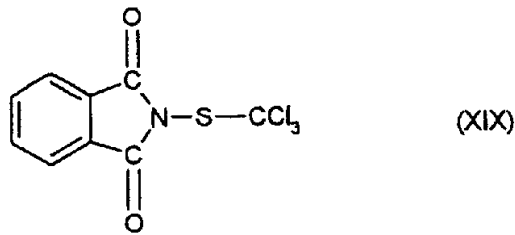
25

30

和/或

(18) 通式 (XIX) 的邻苯二甲酰亚胺衍生物 (灭菌丹)

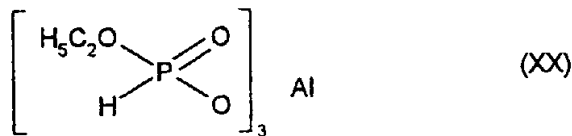
5



和/或

(19) 通式 (XX) 的磷化合物 (藻菌磷或乙磷铝)

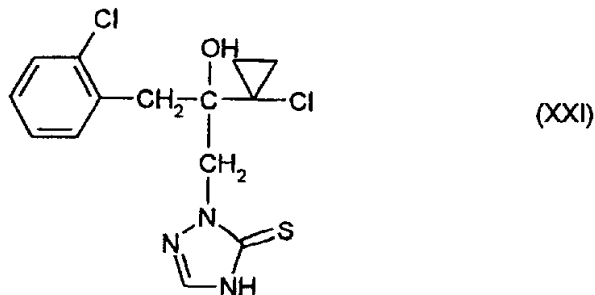
10



和/或

(20) 通式 (XXI) 的羟乙基三唑衍生物

15

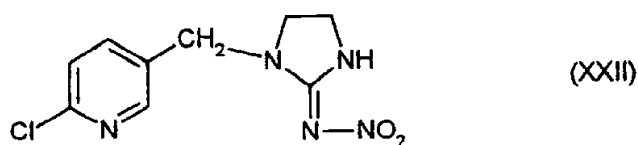


20

和/或

(21) 通式 (XXII) 的 1-[(6-氯-3-吡啶基)甲基]-N-硝基-2-咪唑啉亚胺 (吡虫啉)

25

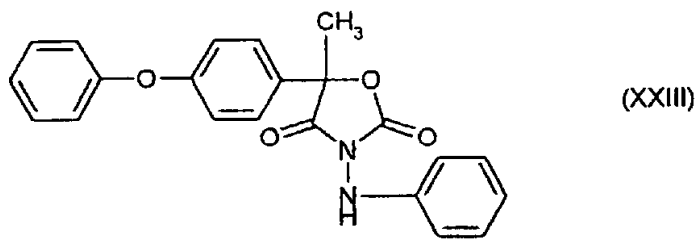


30

和/或

(22) 通式 (XXIII) 的噁唑啉二酮衍生物 (噁唑酮菌)

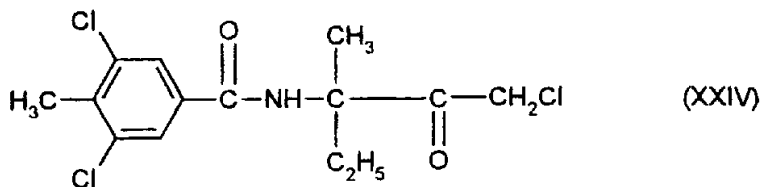
5



和/或

(23) 通式 (XXIV) 的苯甲酰胺衍生物

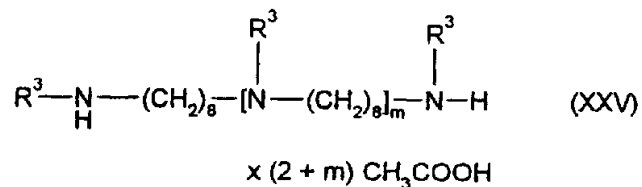
10



15 和/或

(24) 通式 (XXV) 的胍衍生物

20

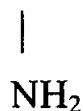


其中

m 代表从 0 到 5 的整数, 和

R³ 代表氢 (17 ~ 23 %) 或式 -C = NH 的基团 (77 ~ 83 %)

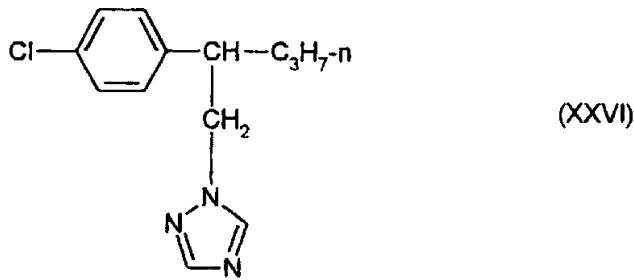
25



和/或

(25) 通式 (XXVI) 的三唑衍生物 (戊菌唑)

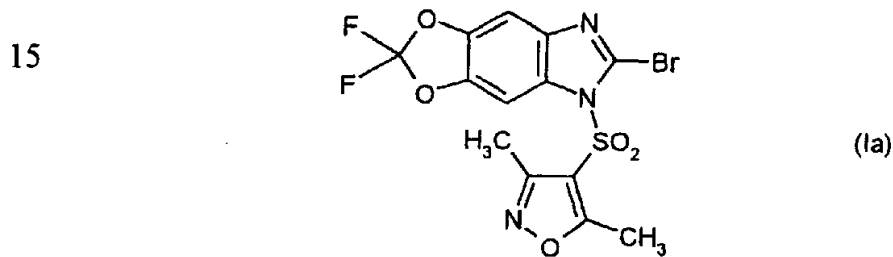
30



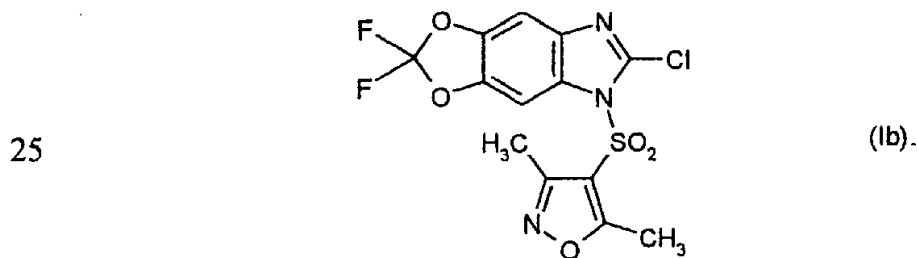
的新颖的活性化合物组合物具有很好的杀菌特性。

10 惊奇的是，按照本发明的活性化合物组合物的杀菌活性比各个活性化合物的活性总和高得多。因此，存在有出乎意料的，真正的增效作用，而不仅仅是活性的相加。

通式 (I) 包括 1 - (3,5 - 二甲基异噁唑 - 4 - 磺酰基) - 2 - 溴 - 6,6 - 二氟 - [1,3] - 二氧杂[4,5f] - 苯并咪唑，通式 (Ia)

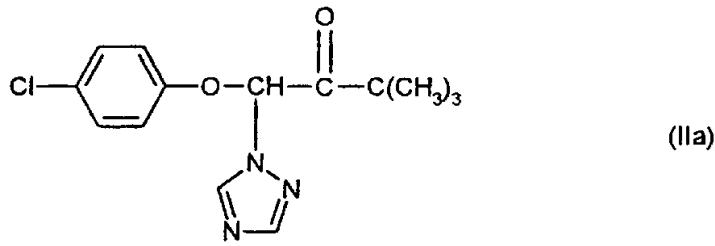


20 和 1 - (3,5 - 二甲基异噁唑 - 4 - 磺酰基) - 2 - 氯 - 6,6 - 二氟 - [1,3] - 二氧杂 - [4,5f] - 苯并咪唑，通式 (Ib)

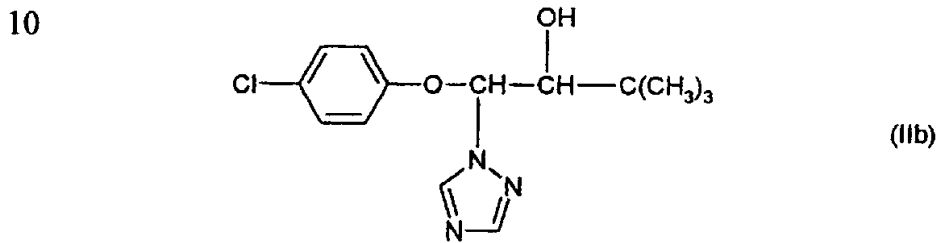


30 通式 (Ia) 和 (Ib) 的卤代苯并咪唑都是已知的 (参见 WO 97 - 06171)。

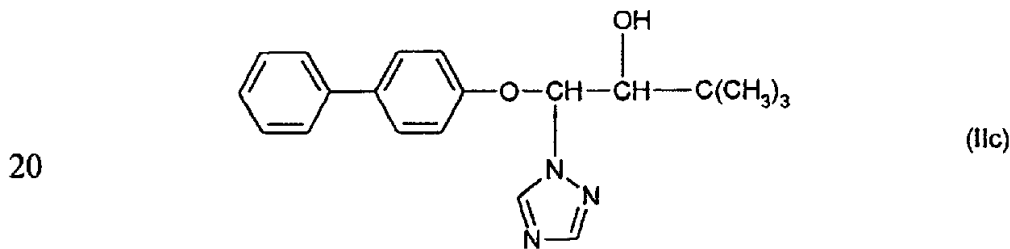
通式 (II) 包括通式 (IIa) 的化合物 1 - (4 - 氯苯氧基) - 3,3 - 二甲基 - 1 - (1,2,4 - 三唑 - 1 - 基) 丁 - 2 - 酮 (粉锈宁)



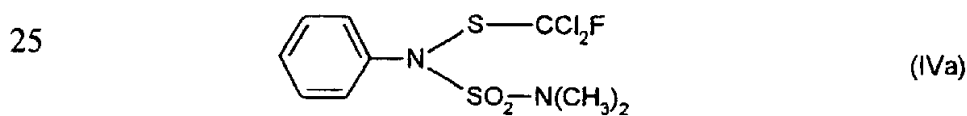
通式 (IIb) 的化合物 1 - (4 - 氯苯氧基) - 3,3 - 二甲基 - 1 - (1,2,4 - 三唑 - 1 - 基) - 丁 - 2 - 醇 (三唑醇)



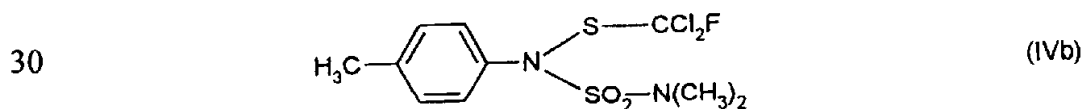
15 和通式 (IIc) 的化合物 1 - (4 - 苯基苯氧基) - 3,3 - 二甲基 - 1 - (1,2,4 - 三唑 - 1 - 基) - 丁 - 2 - 醇 (双苯三唑醇)



通式 (IV) 包括通式 (IVa) (抑菌灵)



和通式 (IVb) (对甲抑菌灵)

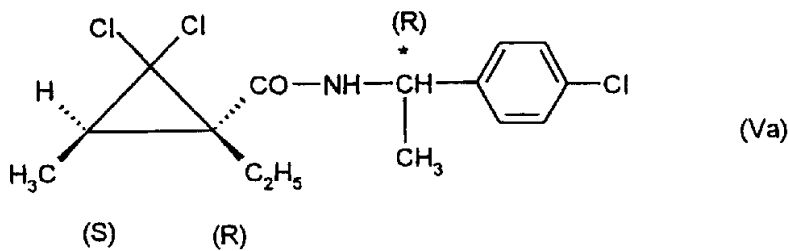


的苯胺衍生物。

从通式 (V) 的活性化合物的结构式显然可见该化合物有 3 个不对称的被取代的碳原子。因此该产品可以作为各种异构体的混合物存在，或以单个组分的形式存在。

特别优选的该化合物是通式 (Va)

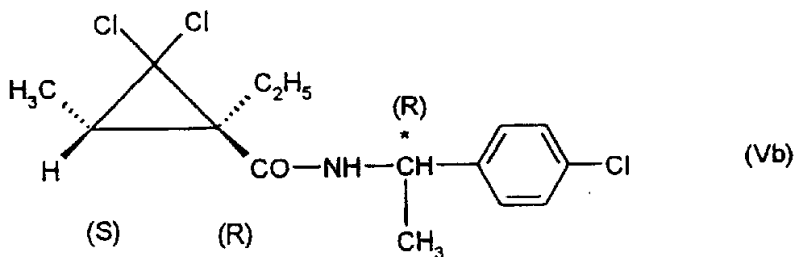
5



10

的 N - (R) - [1 - (4 - 氯苯基) - 乙基] - (1S) - 2,2 - 二氯 - 1 - 乙基 - 3t - 甲基 - 1r - 环丙烷酰胺

15



20

和通式 (Vb) 的 N - (R) - [1 - (4 - 氯苯基) - 乙基] - (1R) - 2,2 - 二氯 - 1 - 乙基 - 3t - 甲基 - 1r - 环丙烷酰胺。

通式 (VII) 包括化合物

(VIIa) Me = Zn (代森锌)

(VIIb) Me = Mn (代森锰) 和

(VIIc) (VIIa) 和 (VIIb) 的混合物 (代森锰锌)。

25

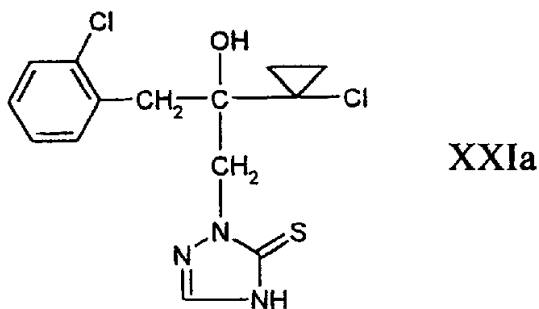
通式 (XVI) 包括化合物

(XVIa) R² = CH₃ (二甲噻菌胺) 和

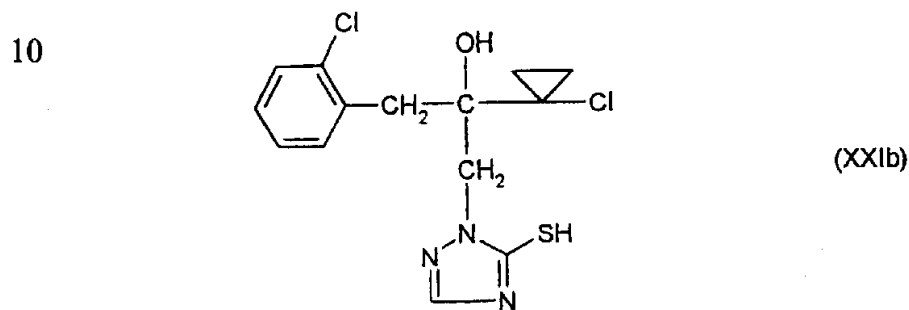
(XVIb) R² = (环丙噻啉)。

通式 (XXI) 的羟乙基三唑衍生物可以通式 (XXIa) 的“硫酮式”存在

30



或以通式 (XXIb) 的互变异构的“硫醇式”存在



15 为了简单起见, 在每种情况下仅给出“硫酮式”

通式 (XXV) 的胍衍生物是通用名双胍盐 (guazatine) 的物质的混合物。

20 存在于本发明的活性化合物组合物中的组分, 除了通式 (I) 的卤代苯并咪唑以外, 也是已知的。这些活性化合物特别在以下出版物中作了介绍:

(1) 通式 (II) 化合物

DE - A 2 201 063

DE - A 2 324 010

25 (2) 通式 (III) 化合物

EP - A 0 040 345

(3) 通式 (IV) 化合物

农药手册, 9版[1991], p. 249 和 827

(4) 通式 (V) 的化合物及其各个衍生物

30 EP - A 0 341 475

(5) 通式 (VI) 的化合物

农药手册, 9版 (1991), p. 726。



- (6) 通式 (VII) 的化合物
农药手册, 9版 (1991), p. 529, 531 和 866
- (7) 通式 (VIII) 的化合物
EP - A 0 339 418
- 5 (8) 通式 (IX) 的化合物
EP - A 0 472 996
- (9) 通式 (X) 的化合物
EP - A 0 313 512
- (10) 通式 (XI) 的化合物
10 EP - A 0 281 842
- (11) 通式 (XII) 的化合物
EP - A 0 382 375
- (12) 通式 (XIII) 的化合物
EP - A 0 515 901
- 15 (13) 通式 (XIV) 的化合物
DE - A 196 02 095
- (14) 通式 (XV) 的化合物
农药手册, 9版 (1991), p. 206
- (15) 通式 (XVI) 的化合物
20 EP - A 0 270 111
EP - A 0 310 550
- (16) 通式 (XVII) 的化合物
农药手册, 9版 (1991), p. 554
- (17) 通式 (XVIII) 的化合物
25 EP - A 0 219 756
- (18) 通式 (XIX) 的化合物
农药手册, 9版 (1991), p. 431
- (19) 通式 (XX) 的化合物
农药手册, 9版 (1991), p. 443
- 30 (20) 通式 (XXI) 的化合物
WO 96 - 16048



(21) 通式 (XXII) 的化合物

农药手册, 9版 (1991), p. 491

(22) 通式 (XXIII) 的化合物

EP - A 0 393 911

5 (23) 通式 (XXIV) 的化合物

EP - A 0 600 629

(24) 通式 (XXV) 的物质

农药手册, 9版 (1991), p. 461

(25) 通式 (XXVI) 的化合物

10 农药手册, 9版 (1991), p. 654。

除了通式 (I) 的活性化合物之外, 根据本发明的活性化合物组合物至少含有一种化合物 (I) 组至 (25) 组中的活性化合物。另外, 它们可以含有更多的杀菌活性组分。

15 当在根据本发明的活性化合物组合物中的活性化合物以一定的重量比存在时, 增效作用特别明显。可是, 在活性化合物组合物中, 这些活性化合物的重量比可在相当宽的范围内变动。一般, 对于每份重量计的通式 (I) 活性化合物使用 (1) 组活性化合物 0.1 ~ 20 份重量计, 优选 0.2 ~ 10 份重量计,

20 (2) 组活性化合物 0.1 ~ 20 份重量计, 优选 0.2 ~ 10 份重量计,

(3) 组活性化合物 1 ~ 150 份重量计, 优选 1 ~ 100 份重量计,

(4) 组活性化合物 0.1 ~ 10 份重量计, 优选 0.2 ~ 5 份重量计,

(5) 组活性化合物 1 ~ 150 份重量计, 优选 5 ~ 100 份重量计,

(6) 组活性化合物 1 ~ 150 份重量计, 优选 5 ~ 100 份重量计,

25 (7) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 1 ~ 20 份重量计,

(8) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,

(9) 组活性化合物 0.02 ~ 50 份重量计, 优选 0.1 ~ 10 份重量

计,

(10) 组活性化合物 0.1 ~ 20 份重量计, 优选 0.5 ~ 10 份重量计,

30 (11) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,

(12) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,

(13) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,

(14) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,
(15) 组活性化合物 0.2 ~ 50 份重量计, 优选 1 ~ 20 份重量计,
(16) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,
(17) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,
5 (18) 组活性化合物 1 ~ 150 份重量计, 优选 5 ~ 100 份重量计,
(19) 组活性化合物 0.1 ~ 150 份重量计, 优选 1 ~ 100 份重量计,
(20) 组活性化合物 0.02 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 10 份重量
计,

10 (21) 组活性化合物 0.05 ~ 20 份重量计, 优选 0.1 ~ 10 份重量
计,

(22) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,
(23) 组活性化合物 0.1 ~ 50 份重量计, 优选 0.2 ~ 20 份重量计,
(24) 组活性化合物 0.02 ~ 50 份重量计, 优选 0.04 ~ 10 份重量
计和/或

15 (25) 组活性化合物 0.2 ~ 50 份重量计, 优选 1 ~ 20 份重量计。

根据本发明的活性化合物组合物具有很好的杀菌活性, 可用于防治
植物病原真菌, 例如根肿[粘]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。

20 根据本发明的活性化合物组合物特别适合于防治谷物病害例如白
粉菌属, 柄锈菌属和镰孢[霉]属, 防治葡萄的病害例如钩丝壳属, 单轴
霉属和葡萄孢属, 以及在双子叶作物中防治白粉病和霜霉病菌与叶斑的
致病有机体。

25 基于在防治植物病害所需的浓度下, 植物对活性化合物组合物具有
良好的耐受性的事实, 可进行植物的地上部分处理, 繁殖根茎和种子处
理以及土壤处理。根据本发明的活性化合物的组合物可作叶面施用, 或
作种子包衣。

根据本发明的活性化合物组合物可以加工成常规的剂型, 例如溶
液, 乳剂, 悬浮剂, 粉剂, 泡沫剂, 膏剂, 颗粒剂, 气雾剂, 在聚合物
质内的微胶囊剂与种子用的包衣组合物, 以及 ULV 剂 (超低容量剂)。

30 这些剂型可通过已知的方法来生产, 例如通过混合活性化合物或活
性化合物组合物与扩展剂, 即液体溶剂, 加压下的液化气, 和/或固体
载体, 还可任意选择使用表面活性剂, 即乳化剂和/或分散剂, 和/或发

泡剂。如果所用的扩展剂是水，也可能使用例如有机溶剂作为助溶剂。适当的液体溶剂基本上包括：芳烃例如二甲苯，甲苯或烷基萘，氯代芳烃或氯代脂肪烃例如氯苯，氯乙烷或二氯甲烷，脂肪烃例如环己烷或石蜡，例如石油馏份，醇例如丁醇或乙二醇以及它们的醚或酯，酮例如丙酮，甲乙酮，甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂例如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，或水。液化的气体扩展剂或载体可理解为名义上的液体，它在室温和大气压下是气体，例如气雾剂推进剂如丁烷，丙烷，氮和二氧化碳。适当的固体载体是：例如磨碎的天然矿物例如高岭土，粘土，滑石粉，白垩，石英，硅镁土，蒙脱石或硅藻土，以及磨碎的合成矿物如细分的二氧化硅，氧化铝和硅酸盐。颗粒剂用的适当的固体载体是：例如压碎和筛分过的天然岩石如方解石，大理石，浮石，海泡石和白云石，或合成的无机和有机粉的颗粒，以及有机物质如锯末，可可壳，玉米轴和烟草杆的颗粒。适当的乳化剂和/或发泡剂是：例如非离子的和阴离子的乳化剂，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酯，烷基磺酸盐，烷基硫酸酯，芳基磺酸盐，或蛋白质水解产物。适当的分散剂是：例如木质素、亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

增稠剂例如羧甲基纤维素和以粉末，颗粒或乳液形式存在的天然与合成的聚合物，如阿拉伯胶，聚乙烯醇和聚乙烯乙酸酯，或天然的磷脂如卵磷脂和脑磷脂，以及合成的磷脂都可在剂型中使用。其它添加剂可以是矿油和菜油。

使用色素是可能的如无机颜料，例如氧化铁，氧化钛和普鲁士兰，和有机染料，例如茜素染料，偶氮染料和金属酞菁染料，以及微量营养素如铁、镁、硼、铜、钴、钼和锌盐。

各种剂型一般含有 0.1 ~ 95%重量计的活性化合物，优选 0.5 ~ 90%。

在各种剂型中，根据本发明的活性化合物组合物可以作为与其它已知的活性化合物如杀菌剂，杀虫剂，杀螨剂和除草剂的混合物出现，也可作为与肥料或植物生长调节剂的混合物出现。

活性化合物组合物可以作为它们的剂型形式本身或作为由此制备的使用形式来使用，如可直接使用的溶液，乳油，乳剂，悬浮剂，可湿性粉剂，可溶性粉剂和颗粒剂。它们可以通过常规的方法被施用，例如通过灌溉，喷雾，迷雾，撒布，拨洒，以及作为干种子处理的粉末，作

为种子处理的溶液，作为种子处理的水溶性粉剂，作为浆液处理的水溶性粉剂，或通过包衣来施用。

在使用根据本发明的活性化合物组合物时，施用量取决于施用的种类，可在相对宽的范围内变动。在处理植物部分时，活性化合物组合物的施用量一般在 0.1 和 10000g/ha 之间，优选在 10 和 1000g/ha 之间。在种子处理时，活性化合物组合物的施用量一般在每公斤种子 0.001 和 50g 之间，优选每公斤种子 0.01 和 10g 之间。在作土壤处理时，活性化合物组合物的施用量一般在 0.1 和 10000g/ha 之间，优选在 1 和 5000g/ha 之间。

10 从以下实例明显可见根据本发明的活性化合物组合物的良好杀菌活性。而单个活性化合物显示弱的杀菌活性，组合物的活性超过了活性的简单加和。

在活性化合物组合物的杀菌活性超过单独施用的活性化合物的活性的总和时，肯定存在杀菌剂的增效作用。

15 对于给定的两个活性化合物的组合物的预测活性可如下计算（参见 Colby, S. R., “除草剂组合物的计算的增效和拮抗效应”，杂草 15, (1967), 20 - 22）。

如果

X 是以施用量 m g/ha 施用活性化合物 A 时的药效，

20 Y 是以施用量 n g/ha 施用活性化合物 B 时的药效，

E 是以施用量 m 和 n g/ha 施用活性化合物 A 和 B 时的药效，

X.Y

那么 $E = X + Y - \frac{X.Y}{100}$

25 100

药效以 % 计算。0 % 是相应的对照药效，而 100 % 意味着没有侵害观察到。

30 如果实际杀菌活性超过计算值，那么，组合物的活性是外加的，也就是说有增效作用存在。在此情况下，实际观察到的药效必定是大于从上述式子计算的预测药效（E）的数值。

以下实例说明本发明。

实例 1

疫霉属试验 (蕃茄) / 保护

溶剂: 47 份重量计的丙酮

乳化剂: 3 份重量计的烷基芳基聚乙二醇醚

5 为了得到一种活性化合物的适当的制剂, 将 1 份重量计的活性化合物或活性化合物组合物与所说数量的溶剂和乳化剂相混合, 并用水将浓制剂稀释至所需浓度, 或用水将市售的活性化合物或活性化合物组合物的剂型稀释至所需浓度。

10 为了试验保护活性, 按所说的施用量, 用活性化合物制剂喷雾幼小的植物。在喷雾的药液干燥后, 用疫霉属侵染原的孢子水悬液接种植物, 然后将植物放在大约 20 °C 和 100 % 相对空气湿度的细菌培养柜内孵化。

接种 3 天后进行评价。0 % 意味着相应于对照的药效, 而 100 % 意味着没有侵害观察到。

15 活性化合物, 施用量和试验结果列于下表中。

表 1

疫霉属试验 (番茄) / 保护

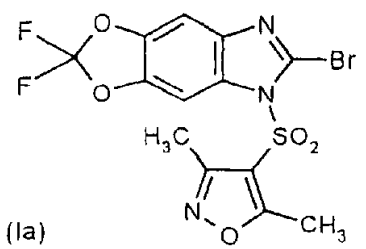
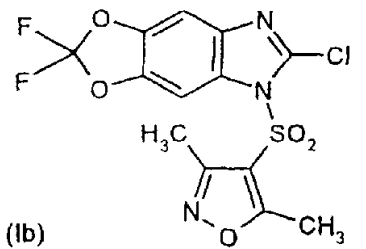
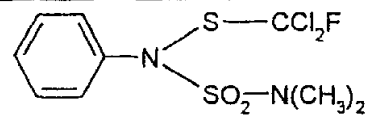
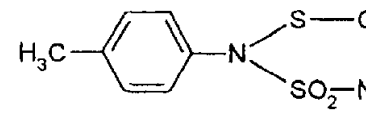
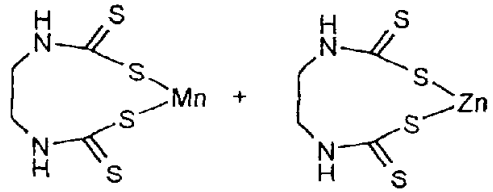
活性化合物	活性化合物施用量 g/ha	药效 %
<p>已知的</p>  <p>(Ia)</p>	<p>1 0.2</p>	<p>65 14</p>
 <p>(Ib)</p>	<p>1 0.2</p>	<p>76 37</p>
 <p>(IVa)</p>	<p>2</p>	<p>0</p>
 <p>(IVb)</p>	<p>2</p>	<p>26</p>
 <p>(VIIc)</p>	<p>2</p>	<p>17</p>

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

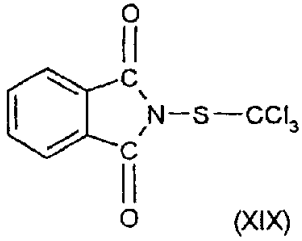
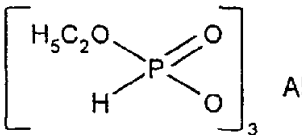
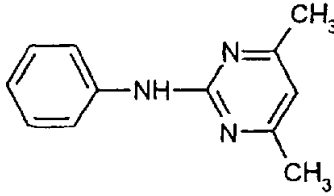
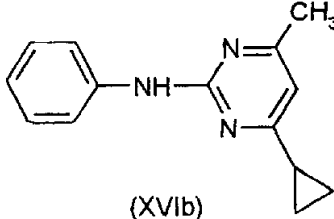
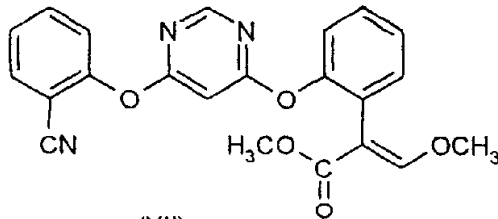
活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
$\text{--[Zn-S-C(=S)-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH-C(=S)-S]}_n\text{--}$ <p>(VI)</p>	2	58
 <p>(XIX)</p>	2	12
 <p>(XX)</p>	2	36
 <p>(XVIa)</p>	1	0
 <p>(XVIb)</p>	1	0
 <p>(XII)</p>	0.2	51

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

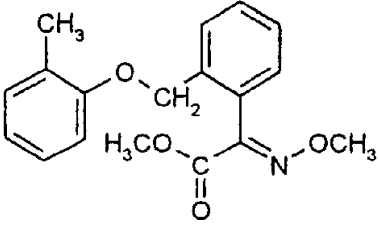
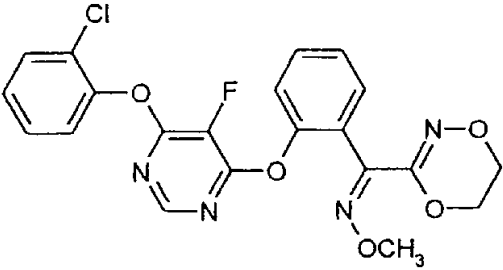
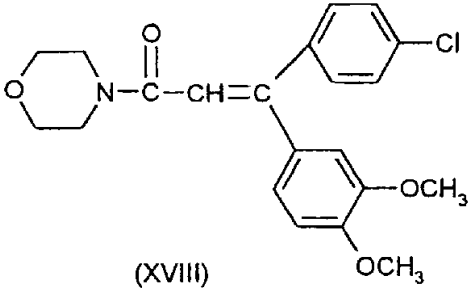
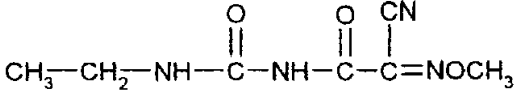
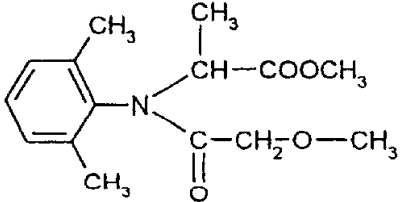
活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
 <p>(XIII)</p>	0.2	0
 <p>(XIV)</p>	1	27
 <p>(XVIII)</p>	0.2	0
 <p>(XV)</p>	0.2	0
 <p>(XVII)</p>	0.2	0

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

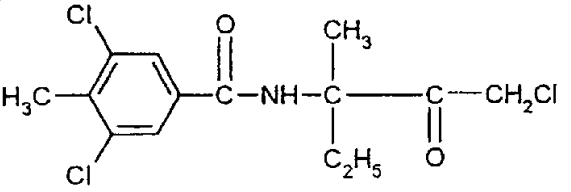
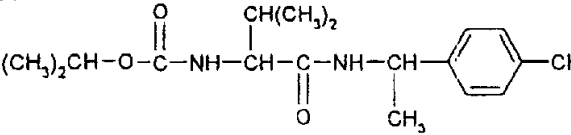
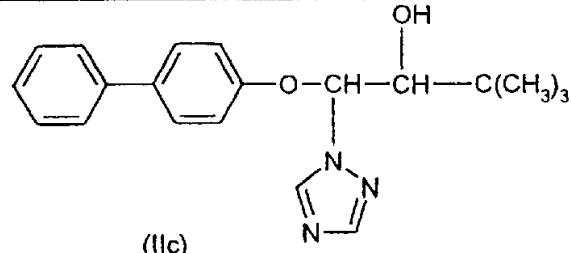
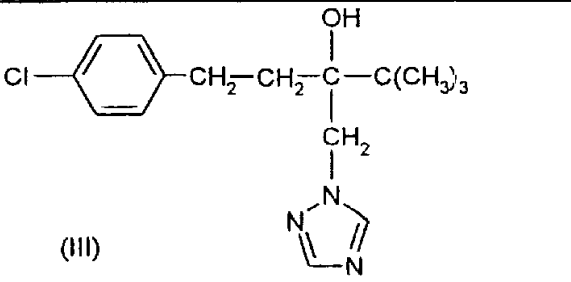
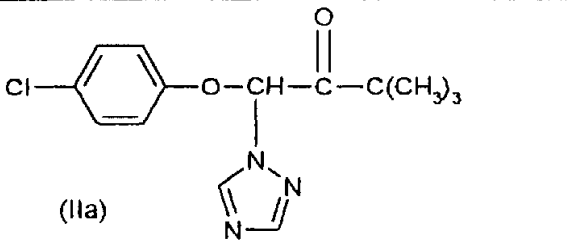
活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
 <p>(XXIV)</p>	0.2	0
 <p>(IX)</p>	1 0.2	0 0
 <p>(IIc)</p>	0.2	24
 <p>(III)</p>	0.2	0
 <p>(IIa)</p>	0.2	0

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

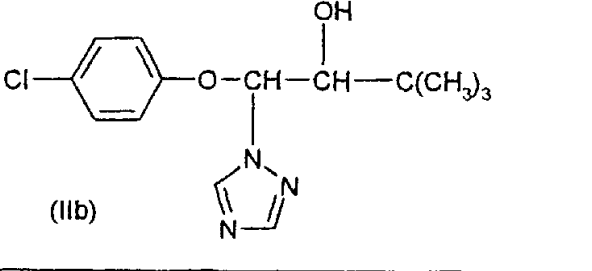
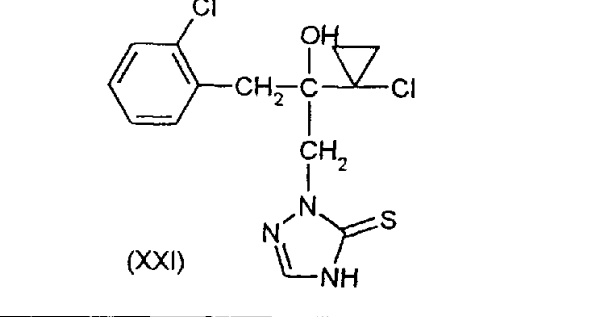
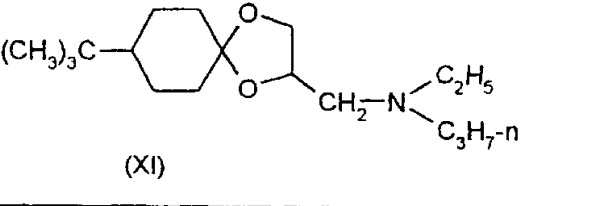
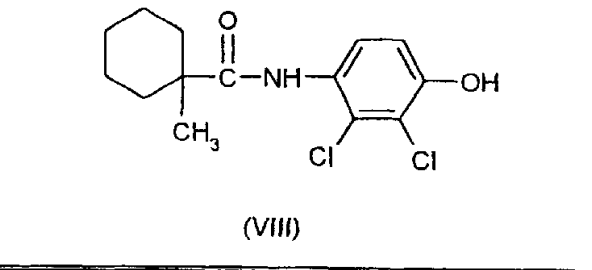
活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
<p>(IIb)</p> 	0.2	0
<p>(XXI)</p> 	0.2	0
<p>(XI)</p> 	0.2	5
<p>(VIII)</p> 	5	0

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

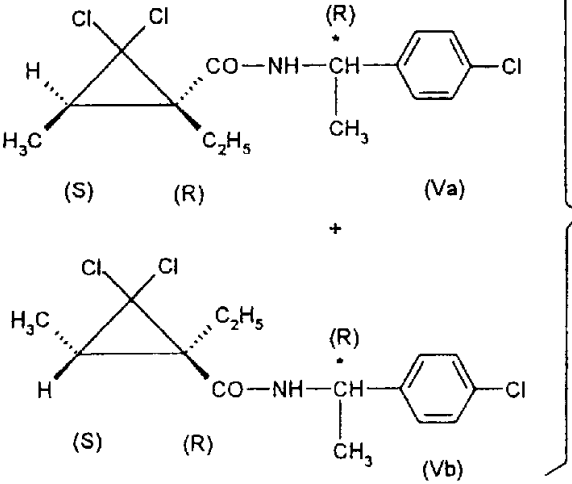
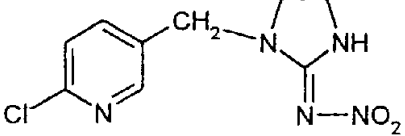
活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
 <p>(S) (R) (Va)</p> <p>(S) (R) (Vb)</p> <p>(1:1-混合物)</p>	1	0
 <p>(XXII)</p>	0.2	6
<p>根据本发明</p> <p>(la) + (IVa)</p> <p>(1:10)</p>	<p>0.2 + 2</p>	<p>试验值 计算值*)</p> <p>54 14</p>
<p>(lb) + (IVa)</p> <p>(1:10)</p>	<p>0.2 + 2</p>	<p>55 37</p>

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %	
(Ia) + (IVb) (1:10)	0.2 + 2	试验值 计算值 74 36	
(Ib) + (IVb) (1:10)	0.2 + 2	86	53
(Ia) + (VIIc) (1:10)	0.2 + 2	73	29
(Ib) + (VIIc) (1:10)	0.2 + 2	70	48
(Ia) + (VI) (1:10)	0.2 + 2	79	64
(Ib) + (VI) (1:10)	0.2 + 2	93	74

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %	
(Ib) + (XIX) (1:10)	0.2 + 2	试验值 计算值 ^{b)} 71 45	
(Ib) + (XX) (1:10)	0.2 + 2	83	60
(Ib) + (XVIa) (1:5)	0.2 + 1	69	37
(Ib) + (XVIb) (1:5)	0.2 + 1	81	37
(Ib) + (XII) (1:1)	0.2 + 0.2	87	69
(Ia) + (XIII) (1:1)	0.2 + 0.2	71	14

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %	
(lb) + (XIII) (1:1)	0.2 + 0.2	试验值 计算值) 75 37	
(la) + (XIV) (1:5)	0.2 + 1	73	37
(lb) + (XIV) (1:5)	0.2 + 1	75	54
(la) + (XVII) (1:1)	0.2 + 0.2	46	14
(lb) + (XVIII) (1:1)	0.2 + 0.2	81	37
(la) + (XV) (1:1)	0.2 + 0.2	56	14

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施	药效 %	
	用量 g/ha	试验值	计算值
(lb) + (XV) (1:1)	0.2 + 0.2	67	37
(la) + (XVII) (1:1)	0.2 + 0.2	73	14
(lb) + (XVII) (1:1)	0.2 + 0.2	58	37
(lb) + (XXIV) (1:1)	0.2 + 0.2	50	37
(la) + (IX) (1:1)	1 + 1	82	65
(lb) + (IX) (1:1)	0.2 + 0.2	67	37

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %	
(Ib) + (IIc) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	试验值 85	计算值 52
(Ia) + (III) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	51	14
(Ib) + (III) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	71	37
(Ia) + (IIa) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	56	14
(Ib) + (IIa) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	84	37
(Ia) + (IIb) } (1:1)	0.2 + 0.2 }	67	14

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
$\left. \begin{array}{c} \text{(lb)} \\ + \\ \text{(Iib)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	试验值 计算值*) 75 37
$\left. \begin{array}{c} \text{(la)} \\ + \\ \text{(XXI)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	51 14
$\left. \begin{array}{c} \text{(lb)} \\ + \\ \text{(XXI)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	69 37
$\left. \begin{array}{c} \text{(la)} \\ + \\ \text{(XI)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	67 18
$\left. \begin{array}{c} \text{(lb)} \\ + \\ \text{(XI)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	87 40
$\left. \begin{array}{c} \text{(la)} \\ + \\ \text{(VIII)} \end{array} \right\}$ (1:5)	$\left. \begin{array}{c} 1 \\ + \\ 5 \end{array} \right\}$	90 65

表 1 (续)

疫霉属试验 (番茄) / 保护

活性化合物	活性化合物施 用量 g/ha	药效 %
$\left. \begin{array}{c} \text{(Ib)} \\ + \\ \text{(VIII)} \end{array} \right\}$ (1:5)	$\left. \begin{array}{c} 1 \\ + \\ 5 \end{array} \right\}$	试验值 计算值 90 76
$\left. \begin{array}{c} \text{(Ia)} \\ + \\ \text{(Va/Vb)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 1 \\ + \\ 1 \end{array} \right\}$	89 65
$\left. \begin{array}{c} \text{(Ib)} \\ + \\ \text{(Va/Vb)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 1 \\ + \\ 1 \end{array} \right\}$	95 76
$\left. \begin{array}{c} \text{(Ia)} \\ + \\ \text{(XXII)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	73 19
$\left. \begin{array}{c} \text{(Ib)} \\ + \\ \text{(XXII)} \end{array} \right\}$ (1:1)	$\left. \begin{array}{c} 0.2 \\ + \\ 0.2 \end{array} \right\}$	90 41

试验值 = 试验的药效

计算值 = 采用 Coiby 式计算的药效

实例 2

雪腐镰孢试验（黑小麦）/种子处理

5 活性化合物作为干种子包衣剂来施用。它们的制法是将各个活性化合物或活性化合物组合物分散于磨细的矿物中得到细粉状的混合物，该混合物可保证均匀地分布在种子表面。

为了包衣种子，将被侵染的种子和种子包衣剂一起在密闭的玻璃烧瓶中摇动 3 分钟。

10 将 2×100 粒黑小麦播种在深 1cm 的标准土中，并在大约 10°C 和空气相对湿度大约 95 % 的温室中，在每天可收到 15 小时光照的种子托盘上培育。

播种后大约 3 周，评价植物的症状。0 % 意味着相应于对照的药效，而 100 % 药效意味着没有侵染观察到。

活性化合物，施用室和试验结果列于下表中。

表 2

雪腐镰孢 (黑小麦) / 种子处理

活性化合物	活性化合物施用量, mg/kg 种子	药效 %
<u>已知的</u>		
(Ia)	100	26
(Ib)	500	0
	100	0
(XXII)	100	0
(IX)	500	0
(VIIc)	100	0
(IVb)	100	3
<u>根据本发明的组合物</u>		
(Ia + VIIc) (1:1)	50 + 50	66
(Ib + XXII) (1:1)	50 + 50	36
(Ib + IX) (1:1)	250 + 250	43
(Ib + VIIc) (1:1)	50 + 50	32
(Ib + IVb) (1:1)	50 + 50	75

实例 3

腐霉属试验(豌豆)/种子处理

5 活性化合物作为干种子包衣剂来施用。它们的制法是将各个活性化合物或活性化合物组合物分散于磨碎的矿物中得到细粉状的混合物,该混合物可保证均匀地分布在种子表面上。

为了包衣种子,将侵染的种子与种子包衣剂一起在密闭的玻璃烧瓶中摇动 3 分钟。

将 2×50 粒种子播种在深 2cm 的自然侵染有腐霉菌的堆肥土中,并在大约 20°C 的温室中,在每天光照 15 小时的种子托盘上培育。

10 14 天后进行评价。0% 意味着相应于对照的药效,而 100% 的药效意味着没有侵害观察到。

活性化合物,施用量和试验结果列于下表中。

表 3

腐霉属试验 (豌豆) / 种子处理

活性化合物	活性化合物施用 application rate in 量 mg/kg 种子	药效 %
已知的		
(Ia)	500	1
(Ib)	1000	4
(VIIc)	1000	8
(IVb)	1000	42
	500	37
根据本发明的混合物		
(Ia + IVb) (1:1)	250 + 250	55
(Ib + VIIc) (1:1)	500 + 500	38
(Ib + IVb) (1:1)	500 + 500	59