

# (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  
2018年1月11日 (11.01.2018)



(10) 国际公布号  
WO 2018/006462 A1

(51) 国际专利分类号:  
A01N 59/02 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)  
A01N 43/80 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/094042

(22) 国际申请日: 2016年8月8日 (08.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201610534620.2 2016年7月7日 (07.07.2016) CN

(71) 申请人: 江苏辉丰农化股份有限公司  
(JIANGSU HUIFENG AGROCHEMICAL CO., LTD.)  
[CN/CN]; 中国江苏省大丰市王港闸南首, Jiangsu 224100 (CN)。

(72) 发明人: 仲汉根(ZHONG, Hangen); 中国江苏省大丰市王港闸南首江苏辉丰农化股份有限公司, Jiangsu 224100 (CN)。季自华(JI, Zihua); 中国江苏省大丰市王港闸南首江苏辉丰农化股份有限公司, Jiangsu 224100 (CN)。季红进(JI, Hongjin); 中国江苏省大丰市王港闸南首江苏辉丰农化股份有限公司, Jiangsu 224100 (CN)。

(74) 代理人: 南京天华专利代理有限责任公司  
(NANJING TIANHUA PATENT AGENT CO., LTD.);  
中国江苏省南京市鼓楼区山西路67号世贸中心大厦A1座23层, Jiangsu 210009 (CN)。

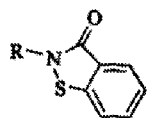
(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, 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)。

本国际公布:  
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: FUNGICIDAL COMPOSITION

(54) 发明名称: 一种杀菌剂组合物



(I)

(57) Abstract: Provided is a fungicidal composition, comprising two active ingredients A and B. The active ingredient A is a compound having a structure represented by formula (I); the active ingredient B is sulphur; the weight ratio between the two ingredients is 1:5-300. Also provided are a preparation method for the composition and a use of the composition. Test results indicate that the fungicidal composition features an obvious synergistic effect, reduced administration amounts of single doses, and reduced costs, and is capable of effectively preventing and treating particular fungal diseases of crops. Co-formulating fungicides with different action mechanisms and action approaches has good effects in the broadening of the fungi spectrum, the reduction of the fungal resistance, the improvement of the prevention and treatment effect, and other aspects.

(57) 摘要: 提供了一种杀菌剂组合物, 其包含两种有效成分A和B, 活性组分A为具有式(I)结构的化合物, 活性组分B为硫磺, 两组分之间的重量比为1:5~300。还提供了该组合物的制备方法及其用途。试验结果表明, 上述杀菌剂组合物增效明显, 各单剂施用量减少, 使用成本降低, 能有效防治作物的某些特定的真菌病害。通过将不同作用机制和作用方式的杀菌剂进行复配, 对于扩大杀菌谱和延缓真菌抗性以及提高防治效果等方面具有很好的作用。



WO 2018/006462 A1

## 一种杀菌剂组合物

### 技术领域

本发明属于农业植物保护领域，特别是涉及一种具有改进性能的杀菌组合物，具体地说是涉及一种包含苯并异噻唑啉酮类和硫磺的杀菌组合物。

### 背景技术

苯并异噻唑啉酮类化合物是一种新型、广谱杀菌剂，主要用于防治和治疗禾谷类作物、蔬菜、水果等多种细菌、真菌性病害。其杀菌作用机理，主要包括破坏病菌细胞核结构，使其失去心脏部位而衰竭死亡和干扰病菌细胞的新陈代谢，使其生理紊乱，最终导致死亡两个方面。在病害发生初期使用可有效保护植株不受病原物侵染，病害发生后酌情增加用药量可明显控制病菌的蔓延，从而达到保护和铲除的双重作用。

硫磺（sulfur）是一种传统的无机硫保护性杀菌剂。其作用机理是作用于氧化还原过程中细胞色素 b 和 c 之间的电子传递过程，夺取电子，干扰正常的氧化—还原反应，而导致病菌死亡。适用作物及防治对象硫磺适用范围非常广泛，对许多种病虫害均具有良好的防治效果。生产中主要用于防治麦类作物白粉病，瓜类白粉病、炭疽病，芦笋茎枯病，花生叶斑病(褐斑病、黑斑病、网斑病等)，苹果白粉病、腐烂病，梨树腐烂病、白粉病、梨木虱，桃缩叶病、褐腐病、炭疽病、瘿螨畸果病，葡萄白粉病、毛毡病，山楂白粉病，柑橘疮痂病、炭疽病、白粉病、锈蜘蛛，枸杞锈蜘蛛，花卉白粉病、叶斑病，橡胶白粉病及密闭环境熏蒸消毒等。

实际的农药经验已经表明，重复且专一施用一种活性化合物来防治有害真菌在很多情况下将导致真菌菌株的快速选择性，为降低抗性真菌菌株选择性的危险性，目前通常使用不同活性化合物的混合物来防治有害真菌。通过将具有不同作用机理的活性化合物进行组合，可延缓抗性产生，降低施用量，减少防治成本。

### 发明内容

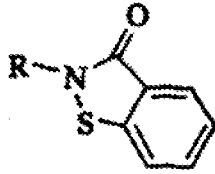
本发明的目的是针对杀菌剂在实际应用中抗性以及土壤残留问题，筛选出不同杀菌原理的杀菌剂进行复配，得到新的一种杀菌剂组合物，以提高杀菌剂防治效果，延缓抗性产生，降低施用量，减少防治成本。

本发明的另一个目的是提供包含两种有效成分 A 和 B 杀菌组合物的制备方法以及在农业

领域防治农作物病害的应用。

本发明的目的可以通过以下措施达到：

一种具有增效作用的杀菌剂组合物，该组合物包含 A 和 B 两种活性组分，其中活性组分 A 为具有式 (I) 的结构化合物，活性组分 B 为硫磺。



式 (I)

式 (I) 中，R 选自 H 或  $C_1 \sim C_8$  烷基。

本发明中的  $C_1 \sim C_8$  烷基是指含有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基，它包括  $C_1$  烷基（如甲基）、 $C_2$  烷基（如乙基）、 $C_3$  烷基（如正丙基、异丙基）、 $C_4$  烷基（如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基）、 $C_5$  烷基（如正戊基等）、 $C_6$  烷基、 $C_7$  烷基、 $C_8$  烷基。它包括但不限于  $C_1 \sim C_6$  烷基、 $C_1 \sim C_5$  烷基、 $C_1 \sim C_4$  烷基等。

在一种优选方案中，R 选自 H 或  $C_1 \sim C_4$  烷基。

在一种更优选的方案中，R 选自 H、 $-CH_3$  或  $-C_4H_9$ 。

式 (I) 中，当 R 为 H 时，A 为 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮（说明书中简称 BIT）。

式 (I) 中，当 R 为  $-CH_3$  时，A 为 2-甲基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮（说明书中简称 MBIT）。

式 (I) 中，当 R 为  $-C_4H_9$  时，A 为 2-正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮，该式中的“丁基”为正丁基（说明书中简称 BBIT）。

发明人通过试验发现，本发明的组合物是用于防治农作物细菌或真菌性病害防治增效明显，更重要的是施用量减少，降低使用成本。含有组分 A 与组分 B 的化合物结构类型不同，作用机制各异，两者复配能够扩大杀菌谱，并且可以在一定程度上延缓病原菌抗性的产生和发展速度，且组分 A 与组分 B 之间无交互抗性。

本发明杀菌剂组合物中的两组分之间的重量比为 1:5~300，优选 1:5~250，为使两组分间的药效增效作用更为显著，组分 A 和组分 B 的重量两组分之间的重量比可以进一步优化至 1:10~250。

一种优选的方案中，A 和 B 两组分之间的重量比可以任意地在下述配比的范围内进行调整：1: 5、1: 6、1: 7、1: 8、1: 9、1: 10、1: 11、1: 12、1: 13、1: 14、1: 15、1: 16、1: 17、1: 18、1: 19、1: 20、1: 21、1: 22、1: 23、1: 24、1: 25、1:

26、1: 27、1: 28、1: 29、1: 30, 1:32、1:33、1:34、1:35、1:36、1:37、1:38、1:39、1:40、1:41、1:42、1:43、1:44、1:45、1:46、1:47、1:48、1:49、1:50、1:51、1:52、1:53、1:54、1:55、1:56、1:57、1:58、159:、1:60、1:61、1:62、1:63、1:64、1:65、1:66、1:67、1:68、1:69、1:70、1:71、1:72、1:73、1:74、1:75、1:76、1:77、1:78、1:79、1:80、1:81、1:82、1:83、1:84、1:85、1:86、1:87、1:88、1:89、1:90、1:91、1:92、1:93、1:94、1:95、1:96、1:97、1:98、1:99、1:100、1:110、1:120、1:130、1:140、1:150、1:160、1:170、1:180、1:190、1:200、1:210、1:220、1:230、1:240、1:250、1:260、1:270、1:280、1:290、1:300 也可以在以上任意两个配比所组成的范围内进行选择。

本发明的组合物可以由活性成分和农药助剂或辅料制成农药上允许的剂型。进一步的,该组合物由 5~80%重量份的活性组分与 95~20%重量份的农药助剂组成农药上允许的剂型。

本发明提供了包含组分 A 和组分 B 的杀菌组合物在农业领域防治农作物病害方面的用途,特别是在防治某些作物的真菌或细菌方面的用途。

上述组合物具体可包含农药助剂或辅料,例如载体、溶剂、分散剂、润湿剂、胶粘剂、增稠剂、粘合剂、表面活性剂或肥料等中的一种或几种。在施用的过程中可以混合常用的助剂。

合适的助剂或辅料可以是固体或液体,它们通常是剂型加工过程中常用的物质,例如天然的或再生的矿物质,溶剂、分散剂、润湿剂、胶粘剂、增稠剂、粘合剂。

本发明组合物的施用方法包括将本发明的组合物用于植物生长的地上部分,特别是叶部或叶面。可以选择浸种或涂抹于防治对象表面。施用的频率和施用量取决于病原体的生物学和气候生存条件。可以将植物的生长场所,如稻田,用组合物的液体制剂浸湿,或者将组合物以固体形式施用于土壤中,如以颗粒形式(土壤施用),组合物可以由土壤经植物根部进入植物体内(内吸作用)。

本发明的组合物可以制备成农药上可接受的各种剂型,包括但不限于乳油、悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、粉剂、粒剂、水剂、水乳剂、微乳剂、毒饵、母液、母粉等,在一种优选方案中,本发明的剂型采用可湿性粉剂、悬浮剂、水分散粒剂、水乳剂或微乳剂。根据这些组合物的性质以及施用组合物所要达到的目的和环境情况,可以选择将组合物以喷雾、弥雾、喷粉、撒播或泼浇等之类的方法施用。

可用已知的方法可以将本发明的组合物制备成各种剂型,可以将有效成分与助剂,如

溶剂、固体载体，需要时可以与表面活性剂一起均匀混合、研磨，制备成所需要的剂型。

上述的溶剂可选自芳香烃，优选含 8-12 个碳原子，如二甲苯混合物或取代的苯，酞酸酯类，如酞酸二丁酯或酞酸二辛酸，脂肪烃类，如环己烷或石蜡，醇和乙二醇和它们的醚和酯，如乙醇，乙二醇，乙二醇单甲基；酮类，如环己酮，强极性的溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲基亚砷或二甲基甲酰胺，和植物油或植物油，如大豆油。

上述的固体载体，如用于粉剂和可分散剂的通常是天然矿物填料，例如滑石、高岭土，蒙脱石或活性白土。为了管理组合物的物理性能，也可以加入高分散性硅酸或高分散性吸附聚合物载体，例如粒状吸附载体或非吸附载体，合适的粒状吸附载体是多孔型的，如浮石、皂土或膨润土；合适的非吸附载体如方解石或砂。另外，可以使用大量的无机性质或有机性质的预制成粒状的材料作为载体，特别是白云石。

根据本发明的组合物中的有效成分的化学性质，合适的表面活性剂为木质素磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、碱土金属盐或胺盐，烷基芳基磺酸盐，烷基硫酸盐，烷基磺酸盐，脂肪醇硫酸盐，脂肪酸和硫酸化脂肪醇乙二醇醚，还有磺化萘和萘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，乙氧基化异辛基酚，辛基酚，壬基酚，烷基芳基聚乙二醇醚，三丁基苯聚乙二醇醚，三硬脂基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯烷基醚，氧化乙烯缩合物、乙氧基化聚氧丙烯，月桂酸聚乙二醇醚缩醛，山梨醇酯，木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

在制备液体剂型时，可以先将活性组分 A 溶于碱性物质，形成苯并异噻唑啉金属盐，合适的碱性物质包括：碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物（如氢氧化钠、氢氧化钾）、碱金属烷氧基碳酸盐、碱金属醇盐或甲醇镁。

本发明的组合物中两种有效成分表现为增效效果，该组合物的活性比使用单个化合物的活性预期总和，以及单个化合物的单独活性更为显著。增效效果表现为允许施用量减少、更宽的杀真菌控制谱、见效快、更持久的防治效果、通过仅仅一次或少数几次施用更好的控制植物有害真菌、以及加宽了可能的施用间隔时间。这些特性是植物真菌控制实践过程中特别需要的。

本发明的杀菌剂组合物可应用于农业领域防治农作物病害方面，所针对的具体病症包括但不限于小麦病害（如：小麦赤霉病、小麦白粉病、小麦锈病等）、水稻病害（如：水稻纹枯病、水稻稻曲病、水稻稻瘟病、水稻细菌性条斑等）、玉米病害（如：玉米黑穗病、玉米大斑病、玉米小斑病）、黄瓜病害（如：黄瓜霜霉病、黄瓜白粉病、黄瓜炭疽病、黄瓜

细菌性角斑病等)、番茄病害(如:番茄炭疽病、番茄灰霉病、番茄细菌性角斑病等)、葡萄病害(如:葡萄霜霉病、葡萄灰霉病、葡萄白粉病)、苹果病害(如苹果轮纹病、苹果炭疽病等)、柑橘病害(柑橘溃疡病、柑橘疮痂并、柑橘炭疽病)、烟草病害(烟草野火病)等。

本发明的杀菌组合物的表现出的其它特点主要表现为:1、本发明的组合物混配具有明显的增效作用;2、由于本组合物的两个单剂化学结构差异很大,作用机理完全不同,不存在交互抗性,可延缓两单剂单独使用所产生的抗性;3、本发明的组合物对作物安全、防效好。经试验证明,本发明杀菌剂组合物化学性质稳定,增效显著,对防治对象表现出明显的增效以及互补作用。4、本品对真菌和细菌具有较好的预防和治疗效果。

### 具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

以下实施例所有配方中百分比均为重量百分比。本发明组合物各种制剂的加工工艺均为现有技术,根据不同情况可以有所变化。

#### 一、剂型制备实施例

##### (一)可湿性粉剂的加工及实施例

将活性成分 A 与活性成分 B 与各种助剂及填料等按比例充分混合,经超细粉碎机粉碎后制得可湿性粉剂。

##### 1、活性组分 A (BIT) 与活性组分 B 制备可湿性粉剂

实施例 1: 16% BIT · 硫磺可湿性粉剂

BIT 1%, 硫磺 15%, 膨润土 4%, 烷基硫酸盐 5%, 白炭黑 5%, 高岭土补足至 100%。

实施例 2: 25.5% BIT · 硫磺可湿性粉剂

BIT 0.5%, 硫磺 25%, 萘磺酸钠 5%, 烷基聚氧乙基醚磺酸盐 5%, 白炭黑 6%, 硅藻土补足至 100%。

实施例 3: 44% BIT · 硫磺可湿性粉剂

BIT 0.25%, 硫磺 43.75%, 拉开粉 5%, 膨润土 2.0%, 脂肪醇硫酸盐 4%, 白炭黑补足至 100%。

实施例 4: 56.5% BIT·硫磺可湿性粉剂

BIT 0.25%, 硫磺 56.25%, 木质素磺酸钠 5%, 烷基聚氧乙基醚磺酸盐 5%, 白炭黑 10%, 高岭土补足至 100%。

实施例 5: 30.1% BIT·硫磺可湿性粉剂

BIT 0.1%, 硫磺 30%, 膨润土 3%, 苯酚磺酸钠 4%, 烷基磺酸盐 3%, 白炭黑补足至 100%。

## 2、活性组分 A (MBIT) 与活性组分 B 制备悬浮剂

实施例 6: 16%MBIT·硫磺可湿性粉剂

MBIT 1%, 硫磺 15%, 其余组分按照实施例 1 的方法制备。

实施例 7: 25.5%MBIT·硫磺可湿性粉剂

MBIT 0.5%, 硫磺 25%, 其余组分按照实施例 2 的方法制备。

实施例 8: 44%MBIT·硫磺可湿性粉剂

MBIT 0.25%, 硫磺 43.75%, 其余组分按照实施例 3 的方法制备。

实施例 9: 56.5%MBIT·硫磺可湿性粉剂

MBIT 0.25%, 硫磺 56.25%, 其余组分按照实施例 4 的方法制备。

实施例 10: 30.1%MBIT·硫磺可湿性粉剂

MBIT 0.1%, 硫磺 30%, 其余组分按照实施例 5 的方法制备。

## 3、活性组分 A (BBIT) 与活性组分 B 制备可湿性粉剂

实施例 11: 16%BBIT·硫磺可湿性粉剂

BBIT 1%, 硫磺 15%, 其余组分按照实施例 1 的方法制备。

实施例 12: 25.5%BBIT·硫磺可湿性粉剂

BBIT 0.5%, 硫磺 25%, 其余组分按照实施例 2 的方法制备。

实施例 13: 44%BBIT·硫磺可湿性粉剂

BBIT 0.25%, 硫磺 43.75%, 其余组分按照实施例 3 的方法制备。

实施例 14: 56.5%BBIT·硫磺可湿性粉剂

BBIT 0.25%, 硫磺 56.25%, 其余组分按照实施例 4 的方法制备。

实施例 15: 30.1%BBIT·硫磺可湿性粉剂

BBIT 0.1%, 硫磺 30%, 其余组分按照实施例 5 的方法制备。

## (二) 水分散粒剂的加工及实施例

将活性成分活性组分 A 与活性组分 B，与助剂和填料按配方的比例混合均匀，经气流粉碎成可湿性粉剂，再加入一定量的水混合挤压造粒，经干燥筛分后制得水分散粒剂产品。

### 1、活性组分 A (BIT) 与活性组分 B 制备水分散粒剂

#### 实施例 16: 12%BIT · 硫磺水分散粒剂

BIT 2%，硫磺 10%，十二烷基硫酸钠 6%，硫酸铵 6%，烷基萘磺酸钙 5%，轻质碳酸钾补足至 100%。

#### 实施例 17: 76% BIT · 硫磺水分散粒剂

BIT 1%，硫磺 75%，聚氧乙烯辛基苯基醚 5%，十二烷基萘磺酸钾 5%，木质素磺酸钠 5%，高岭土补足至 100%。

#### 实施例 18: 25.2%BIT · 硫磺水分散粒剂

BIT 0.2%，硫磺 25%，木质素磺酸钾 5%，硫酸钙 3%，烷基萘磺酸钾 4%，轻质碳酸钾补足至 100%。

#### 实施例 19: 50.2% BIT · 硫磺水分散粒剂

BIT 0.2%，硫磺 50%，甲基萘磺酸钠甲醛缩合物 5%，木质素磺酸钠 5%，白炭黑补足至 100%。

### 2、活性组分 A (MBIT) 与活性组分 B 制备水分散粒剂

#### 实施例 20: 12%MBIT · 硫磺水分散粒剂

MBIT 2%，硫磺 10%，其余组分按照实施例 16 的方法制备。

#### 实施例 21: 76%MBIT · 硫磺水分散粒剂

MBIT 1%，硫磺 75%，其余组分按照实施例 17 的方法制备。

#### 实施例 22: 25.2%MBIT · 硫磺水分散粒剂

MBIT 0.2%，硫磺 25%，其余组分按照实施例 18 的方法制备。

#### 实施例 23: 50.2%MBIT · 硫磺水分散粒剂

MBIT 0.2%，硫磺 50%，其余组分按照实施例 19 的方法制备。

### 3、活性组分 A (BBIT) 与活性组分 B 制备水分散粒剂

#### 实施例 24: 12%BBIT · 硫磺水分散粒剂

BBIT 2%，硫磺 10%，其余组分按照实施例 16 的方法制备。

#### 实施例 25: 76%BBIT · 硫磺水分散粒剂



BBIT 1%，硫磺 75%，其余组分按照实施例 17 的方法制备。

实施例 26：25.2%BBIT·硫磺水分散粒剂

BBIT 0.2%，硫磺 25%，其余组分按照实施例 18 的方法制备。

实施例 27：50.2%BBIT·硫磺水分散粒剂

BBIT 0.2%，硫磺 50%，其余组分按照实施例 19 的方法制备。

### (三) 悬浮剂的加工及实施例

将活性成分活性组分 A 与活性组分 B，与分散剂、润湿剂、增稠剂和水等各组分配方的比例混合均匀，经砂磨和/或高速剪切后，得到半成品，分析后补加水混合均匀过滤即得成品。

#### 1、活性组分 A (BIT) 与活性组分 B 制备悬浮剂

实施例 28：15.5%BIT·硫磺悬浮剂

BIT 0.5%，硫磺 15%，硅藻土 5%，乙二醇 4%，甲基萘磺酸钠甲醛缩合物 6%，水补足至 100%。

实施例 29：325.25% BIT·硫磺悬浮剂

BIT 0.25%，硫磺 25%，白炭黑 3%，乙二醇 5%，苯磺酸钠 5%，脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯 5%，水补足至 100%。

实施例 30：37.75%BIT·硫磺悬浮剂

BIT 0.25%，硫磺 37.5%，膨润土 4%，丙三醇 5%，木质素磺酸钠 7%，黄原胶 2%，水补足至 100%。

实施例 31：50.25%BIT·硫磺悬浮剂

BIT 0.25%，硫磺 50%，高岭土 5%，丙三醇 3%，脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯 5%，水补足至 100%。

实施例 32：27.6% BIT·硫磺悬浮剂

BIT 0.1%，硫磺 27.5%，膨润土 5%，乙二醇 5%，苯甲酸钠 4%，乙氧基化蓖麻油 8%，水补足至 100%。

#### 2、活性组分 A (MBIT) 与活性组分 B 制备悬浮剂

实施例 33：15.5%MBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.5%，硫磺 15%，其余组分按照实施例 28 的方法制备。

实施例 34：25.25%MBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.25%，硫磺 25%，其余组分按照实施例 29 的方法制备。

实施例 35：37.75%MBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.25%，硫磺 37.5%，其余组分按照实施例 30 的方法制备。

实施例 36：50.25%MBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.25%，硫磺 50%，其余组分按照实施例 31 的方法制备。

实施例 37：27.6%MBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.1%，硫磺 27.5%，其余组分按照实施例 32 的方法制备。

### 3、活性组分 A (BBIT) 与活性组分 B 制备悬浮剂

实施例 38：15.5%BBIT·硫磺悬浮剂

BBIT 0.5%，硫磺 15%，其余组分按照实施例 28 的方法制备。

实施例 39：25.25%BBIT·硫磺悬浮剂

BBIT 0.25%，硫磺 25%，其余组分按照实施例 29 的方法制备。

实施例 40：37.75%BBIT·硫磺悬浮剂

BBIT 0.25%，硫磺 37.5%，其余组分按照实施例 30 的方法制备。

实施例 41：50.25%BBIT·硫磺悬浮剂

MBIT 0.25%，硫磺 50%，其余组分按照实施例 31 的方法制备。

实施例 42：27.6%BBIT·硫磺悬浮剂

BBIT 0.1%，硫磺 27.5%，其余组分按照实施例 32 的方法制备。

## 二、药效验证试验

### (一) 生物测定实施例

按照试验分级标准调查整株叶片的发病情况，计算病情指数和防治效果。

将防治效果换算成几率值 (y)，药液浓度 (μg/ml) 转换成对数值 (x)，以最小二乘法计算毒力方程和抑制中浓度 EC50，依孙云沛法计算药剂的毒力指数级共毒系数 (CTC)。

实测毒力指数 (ATI) = (标准药剂 EC50 / 供试药剂 EC50) \* 100

理论毒力指数 (TTI) = A 药剂毒力指数 \* 混剂中 A 的百分含量 + B 药剂毒力指数 \* 混剂中 B 的百分含量

共毒系数 (CTC) = [混剂实测毒力指数 (ATI) / 混剂理论毒力指数 (TTI)] \* 100

CTC ≤ 80, 组合物表现为拮抗作用, 80 < CTC < 120, 组合物表现为相加作用, CTC ≥

120, 组合物表现为增效作用。

### 1、BIT 与硫磺复配对毒力测定试验

表 1. BIT 与硫磺复配对石榴疮痂病测定结果分析

| 药剂名称            | EC <sub>50</sub> (μg/ml) | ATI    | TTI    | 共毒系数 (CTC) |
|-----------------|--------------------------|--------|--------|------------|
| 硫磺              | 47.66                    | 100.00 | \      | \          |
| BIT             | 32.54                    | 146.47 | \      | \          |
| BIT: 硫磺 =1: 5   | 27.41                    | 173.88 | 138.73 | 125.34     |
| BIT: 硫磺 =1: 15  | 25.19                    | 189.19 | 143.57 | 131.78     |
| BIT: 硫磺 =1: 30  | 24.82                    | 192.03 | 144.97 | 132.46     |
| BIT: 硫磺 =1: 50  | 24.48                    | 194.70 | 145.56 | 133.76     |
| BIT: 硫磺 =1: 75  | 24.16                    | 197.24 | 145.86 | 135.23     |
| BIT: 硫磺 =1: 100 | 23.73                    | 200.85 | 146.01 | 137.56     |
| BIT: 硫磺 =1: 125 | 23.47                    | 203.11 | 146.10 | 139.02     |
| BIT: 硫磺 =1: 150 | 23.59                    | 202.07 | 146.16 | 138.25     |
| BIT: 硫磺 =1: 175 | 23.87                    | 199.67 | 146.21 | 136.57     |
| BIT: 硫磺 =1: 200 | 24.16                    | 197.23 | 146.24 | 134.87     |
| BIT: 硫磺 =1: 225 | 24.58                    | 193.89 | 146.26 | 132.56     |
| BIT: 硫磺 =1: 250 | 25.05                    | 190.26 | 146.28 | 130.06     |
| BIT: 硫磺 =1: 275 | 26.11                    | 182.56 | 146.30 | 124.78     |
| BIT: 硫磺 =1: 300 | 26.48                    | 179.95 | 146.32 | 122.99     |

结果（表 1）表明，BIT 与硫磺复配对石榴疮痂病的防治效果显著提高，说明二者复配对石榴疮痂病防治有显著的增效作用。实验发现，BIT 与硫磺的复配比例不在本发明的范围内时难以具有协同增效作用。

### 2、MBIT 与硫磺复配对毒力测定试验

表 2. MBIT 与硫磺复配对豇豆角斑病毒力测定结果分析

| 药剂名称           | EC <sub>50</sub> (μg/ml) | ATI    | TTI    | 共毒系数 (CTC) |
|----------------|--------------------------|--------|--------|------------|
| 硫磺             | 34.59                    | 100    | \      | \          |
| MBIT           | 21.45                    | 161.26 | \      | \          |
| MBIT: 硫磺 =1: 5 | 18.88                    | 183.25 | 151.05 | 121.32     |

|                  |       |        |        |        |
|------------------|-------|--------|--------|--------|
| MBIT: 硫磺 =1: 15  | 17.36 | 199.28 | 157.43 | 126.58 |
| MBIT: 硫磺 =1: 30  | 16.97 | 203.85 | 159.28 | 127.98 |
| MBIT: 硫磺 =1: 50  | 16.64 | 207.87 | 160.06 | 129.87 |
| MBIT: 硫磺 =1: 75  | 16.37 | 211.27 | 160.45 | 131.67 |
| MBIT: 硫磺 =1: 100 | 16.09 | 214.92 | 160.65 | 133.78 |
| MBIT: 硫磺 =1: 125 | 15.83 | 218.48 | 160.77 | 135.89 |
| MBIT: 硫磺 =1: 150 | 15.42 | 224.34 | 160.85 | 139.47 |
| MBIT: 硫磺 =1: 175 | 15.49 | 223.33 | 160.91 | 138.79 |
| MBIT: 硫磺 =1: 200 | 15.88 | 217.76 | 160.96 | 135.29 |
| MBIT: 硫磺 =1: 225 | 16.36 | 211.48 | 160.99 | 131.36 |
| MBIT: 硫磺 =1: 250 | 16.87 | 205.05 | 161.02 | 127.35 |
| MBIT: 硫磺 =1: 275 | 17.23 | 200.78 | 161.04 | 124.68 |
| MBIT: 硫磺 =1: 300 | 17.85 | 193.78 | 161.06 | 120.32 |

结果（表 2）表明，MBIT 与硫磺复配对豇豆角斑病的防治效果显著提高，说明二者复配对豇豆角斑病防治有显著的增效作用。实验发现，MBIT 与硫磺的复配比例不在本发明的范围内时难以具有协同增效作用。

### 3、BBIT 与硫磺复配对毒力测定试验

表 3. BBIT 与硫磺复配对小麦黑穗病毒力测定结果分析

| 药剂名称             | EC <sub>50</sub> (μg/ml) | ATI    | TTI    | 共毒系数 (CTC) |
|------------------|--------------------------|--------|--------|------------|
| 硫磺               | 40.53                    | 100    | \      | \          |
| BBIT             | 25.38                    | 159.69 | \      | \          |
| BBIT: 硫磺 =1: 5   | 21.59                    | 187.76 | 149.74 | 125.39     |
| BBIT: 硫磺 =1: 15  | 19.78                    | 204.88 | 155.96 | 131.37     |
| BBIT: 硫磺 =1: 30  | 19.25                    | 210.54 | 157.76 | 133.45     |
| BBIT: 硫磺 =1: 50  | 18.82                    | 215.41 | 158.52 | 135.89     |
| BBIT: 硫磺 =1: 75  | 18.48                    | 219.32 | 158.90 | 138.02     |
| BBIT: 硫磺 =1: 100 | 18.15                    | 223.25 | 159.10 | 140.32     |
| BBIT: 硫磺 =1: 125 | 17.73                    | 228.59 | 159.22 | 143.57     |

|                  |       |        |        |        |
|------------------|-------|--------|--------|--------|
| BBIT: 硫磺 =1: 150 | 17.57 | 230.63 | 159.29 | 144.78 |
| BBIT: 硫磺 =1: 175 | 17.80 | 227.70 | 159.35 | 142.89 |
| BBIT: 硫磺 =1: 200 | 18.18 | 222.97 | 159.39 | 139.89 |
| BBIT: 硫磺 =1: 225 | 18.59 | 218.06 | 159.43 | 136.78 |
| BBIT: 硫磺 =1: 250 | 19.07 | 212.53 | 159.45 | 133.29 |
| BBIT: 硫磺 =1: 275 | 20.04 | 202.29 | 159.47 | 126.85 |
| BBIT: 硫磺 =1: 300 | 20.44 | 198.31 | 159.49 | 124.34 |

结果（表 3）表明，BBIT 与硫磺复配对小麦黑穗病的防治效果显著提高，说明二者复配对小麦黑穗病防治有显著的增效作用。尤其在 1:15~250 之间，增效作用非常明显。实验发现，BBIT 与硫磺的复配比例不在本发明的范围内时难以具有协同增效作用。

(二) 田间药效验证试验

试验方法：在发病初期，立即进行第一次喷雾，7 天后进行第二次施药，每个处理 4 个小区，每个小区 20 平米。于药前和第二次药后 11 天调查统计发病情况，每个小区 5 点随机取样，每点调查 5 株作物，调查整株上每叶片的病斑面积占叶片面积的百分率并分级，计算病情指数和防治效果。

$$\text{病情指数} = \frac{\sum(\text{各级叶片发病数} \times \text{该级代表值})}{\text{调查总叶片数} \times \text{最高级代表值}} \times 100$$

$$\text{防治效果}(\%) = \left(1 - \frac{\text{药前对照病情指数} \times \text{药后处理病情指数}}{\text{药后对照病情指数} \times \text{药前处理病情指数}}\right) \times 100$$

$$\text{预期防效}(\%) = X + Y - XY/100 \text{ (其中, X, Y 为单剂防效)}$$

分级标准:

- 0 级: 无病斑;
- 1 级: 叶片病斑少于 5 个, 长度小于 1cm;
- 3 级: 叶片病斑 6-10 个, 部分病斑长度大于 1cm;
- 5 级: 叶片病斑 11-25 个, 部分病斑连成片, 病斑面积占叶面积的 10-25%;
- 7 级: 叶片病斑 26 个以上, 病斑连成片, 病斑面积占叶面积的 26-50%;
- 9 级: 病斑连成片, 病斑面积占叶面积的 50%以上或全叶枯死。

1、BIT 与硫磺复配田间药效实验

表 4 BIT 与硫磺混配对苹果树白粉病防治效果

| 序号     | 处理药剂                                 | 用量<br>(a.i. mg/kg) | 药前病情指数 | 第二次药后 11 天 |       |
|--------|--------------------------------------|--------------------|--------|------------|-------|
|        |                                      |                    |        | 病情指数       | 防效(%) |
| 实施例 1  | 3%BIT 可湿性粉剂                          | 50.0               | 15.87  | 22.23      | 30.24 |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                           | 750.0              | 13.44  | 13.93      | 48.37 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —                  | —      | —          | 63.98 |
|        | 16%BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:15)     | 800                | 17.93  | 10.13      | 71.85 |
| 实施例 2  | 3%BIT 可湿性粉剂                          | 15.7               | 13.76  | 23.82      | 13.78 |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                           | 784.3              | 12.44  | 9.48       | 62.05 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —                  | —      | —          | 67.28 |
|        | 25.5% BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:50)  | 800                | 10.98  | 5.06       | 77.06 |
| 实施例 3  | 3%BIT 可湿性粉剂                          | 4.5                | 18.09  | 33.32      | 8.27  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                           | 795.5              | 17.56  | 11.82      | 66.49 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —                  | —      | —          | 69.26 |
|        | 44% BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:175)   | 800                | 9.05   | 3.03       | 83.35 |
| 实施例 4  | 3%BIT 可湿性粉剂                          | 3.5                | 15.08  | 27.93      | 7.77  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                           | 796.5              | 16.45  | 10.94      | 66.89 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —                  | —      | —          | 69.46 |
|        | 56.5% BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:225) | 800                | 18.66  | 7.45       | 80.11 |
| 实施例 5  | 3%BIT 可湿性粉剂                          | 2.7                | 10.98  | 20.47      | 7.16  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                           | 797.3              | 20.01  | 13.16      | 67.24 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —                  | —      | —          | 69.59 |
|        | 30.1% BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:300) | 800                | 14.92  | 8.22       | 72.57 |
| 实施例 16 | 3%BIT 水分散粒剂                          | 133.3              | 11.98  | 7.62       | 68.32 |

|        |                                     |       |       |       |       |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 80%硫磺水分散粒剂                          | 666.7 | 11.02 | 18.76 | 15.23 |
|        | 两者混合后预期防效                           | —     | —     | —     | 73.14 |
|        | 12%BIT•硫磺水分散粒剂<br>(BIT: 硫磺=1:5)     | 800   | 9.99  | 4.90  | 75.57 |
| 实施例 17 | 3%BIT 水分散粒剂                         | 10.5  | 15.92 | 28.35 | 11.33 |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                          | 789.5 | 14.08 | 10.14 | 64.12 |
|        | 两者混合后预期防效                           | —     | —     | —     | 68.19 |
|        | 76%BIT•硫磺水分散粒剂<br>(BIT: 硫磺=1:75)    | 800   | 11.78 | 4.95  | 79.08 |
| 实施例 18 | 3%BIT 水分散粒剂                         | 6.3   | 13.09 | 23.91 | 9.03  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                          | 793.7 | 15.67 | 10.77 | 65.78 |
|        | 两者混合后预期防效                           | —     | —     | —     | 68.87 |
|        | 25.2%BIT•硫磺水分散粒剂<br>(BIT: 硫磺=1:125) | 800   | 16.03 | 5.66  | 82.43 |
| 实施例 19 | 3%BIT 水分散粒剂                         | 3.2   | 12.04 | 22.35 | 7.58  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                          | 796.8 | 13.39 | 8.87  | 67.01 |
|        | 两者混合后预期防效                           | —     | —     | —     | 69.51 |
|        | 50.2%BIT•硫磺水分散粒剂<br>(BIT: 硫磺=1:250) | 800   | 10.42 | 4.62  | 77.94 |
| 实施例 28 | 5%BIT 悬浮剂                           | 25.8  | 9.87  | 16.14 | 18.56 |
|        | 45%硫磺悬浮剂                            | 774.2 | 13.02 | 10.97 | 58.03 |
|        | 两者混合后预期防效                           | —     | —     | —     | 65.82 |
|        | 15.5%BIT•硫磺悬浮剂<br>(BIT: 硫磺=1:30)    | 800   | 11.76 | 5.95  | 74.79 |
| 实施例 29 | 5%BIT 悬浮剂                           | 7.9   | 18.67 | 33.79 | 9.87  |

|        |                                    |       |       |       |       |
|--------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 45%硫磺悬浮剂                           | 792.1 | 16.07 | 11.25 | 65.14 |
|        | 两者混合后预期防效                          | —     | —     | —     | 68.58 |
|        | 25.25%BIT•硫磺悬浮剂<br>(BIT: 硫磺=1:100) | 800   | 19.45 | 7.57  | 80.62 |
| 实施例 30 | 5%BIT 悬浮剂                          | 5.3   | 15.09 | 27.70 | 8.58  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                           | 794.7 | 11.24 | 7.63  | 66.18 |
|        | 两者混合后预期防效                          | —     | —     | —     | 69.08 |
|        | 37.75%BIT•硫磺悬浮剂<br>(BIT: 硫磺=1:150) | 800   | 16.48 | 4.98  | 84.95 |
| 实施例 31 | 5%BIT 悬浮剂                          | 4.0   | 17.87 | 33.01 | 8.02  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                           | 796.0 | 12.38 | 8.28  | 66.69 |
|        | 两者混合后预期防效                          | —     | —     | —     | 69.36 |
|        | 50.25%BIT•硫磺悬浮剂<br>(BIT: 硫磺=1:200) | 800   | 15.55 | 5.68  | 81.80 |
| 实施例 32 | 5%BIT 悬浮剂                          | 2.9   | 14.87 | 27.66 | 7.37  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                           | 797.1 | 13.98 | 9.23  | 67.13 |
|        | 两者混合后预期防效                          | —     | —     | —     | 69.55 |
|        | 27.6%BIT•硫磺悬浮剂<br>(BIT: 硫磺=1:275)  | 800   | 11.07 | 5.91  | 73.42 |
| CK     | 清水对照                               | —     | 15.98 | 32.09 | —     |

测定结果（表 4）表明，BIT 与硫磺混配对苹果树白粉病的防效明显提高，说明二者复配对苹果树白粉病有显著的增效作用。

## 2、MBIT 与硫磺复配田间药效实验

表 5 MBIT 与硫磺混配对柚子疮痂病防治效果

| 序号 | 处理药剂 | 用量<br>(a.i. mg/kg) | 药前病情指数 | 第二次药后 11 天 |       |
|----|------|--------------------|--------|------------|-------|
|    |      |                    |        | 病情指数       | 防效(%) |
|    |      |                    |        |            |       |



|        |  |       |       |       |       |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|
| 实施例 6  | 3%MBIT 可湿性粉剂                           | 50.0  | 10.98 | 21.04 | 25.33 |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 750.0 | 10.22 | 14.01 | 46.59 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —     | —     | —     | 60.12 |
|        | 16%MBIT•硫磺可湿性粉剂<br>(MBIT: 硫磺=1:15)     | 800   | 9.78  | 7.90  | 68.54 |
| 实施例 7  | 3%MBIT 可湿性粉剂                           | 15.7  | 8.78  | 20.54 | 8.82  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 784.3 | 9.89  | 10.49 | 58.66 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —     | —     | —     | 62.31 |
|        | 25.5%M BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(MBIT: 硫磺=1:50)  | 800   | 10.35 | 7.01  | 73.60 |
| 实施例 8  | 3%MBIT 可湿性粉剂                           | 4.5   | 11.02 | 27.30 | 3.48  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 795.5 | 9.67  | 9.29  | 62.58 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —     | —     | —     | 63.88 |
|        | 44%M BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(MBIT: 硫磺=1:175)   | 800   | 10.54 | 5.67  | 79.02 |
| 实施例 9  | 3%MBIT 可湿性粉剂                           | 3.5   | 13.02 | 32.42 | 2.98  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 796.5 | 10.65 | 10.13 | 62.93 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —     | —     | —     | 64.03 |
|        | 56.5%M BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(MBIT: 硫磺=1:225) | 800   | 11.21 | 7.20  | 74.95 |
| 实施例 10 | 3%MBIT 可湿性粉剂                           | 2.7   | 12.88 | 32.21 | 2.56  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 797.3 | 10.35 | 9.76  | 63.24 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —     | —     | —     | 64.18 |
|        | 30.1% MBIT•硫磺可湿性粉剂<br>(MBIT: 硫磺=1:300) | 800   | 12.32 | 10.37 | 67.20 |
| 实施例 20 | 3%MBIT 水分散粒剂                           | 133.3 | 9.98  | 8.88  | 65.34 |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                             | 666.7 | 10.56 | 22.42 | 17.25 |

|        |                                       |       |       |       |       |
|--------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 两者混合后预期防效                             | —     | —     | —     | 71.32 |
|        | 12%MBIT•硫磺水分散粒剂<br>(MBIT: 硫磺=1:5)     | 800   | 9.23  | 5.90  | 75.08 |
| 实施例 21 | 3%MBIT 水分散粒剂                          | 10.5  | 12.93 | 31.08 | 6.33  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 789.5 | 10.02 | 10.15 | 60.51 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —     | —     | —     | 63.01 |
|        | 76%MBIT•硫磺水分散粒剂<br>(MBIT: 硫磺=1:75)    | 800   | 11.45 | 7.12  | 75.77 |
| 实施例 22 | 3%MBIT 水分散粒剂                          | 6.3   | 13.09 | 32.14 | 4.33  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 793.7 | 14.22 | 13.88 | 61.96 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —     | —     | —     | 63.61 |
|        | 25.2%MBIT•硫磺水分散粒剂<br>(MBIT: 硫磺=1:125) | 800   | 10.87 | 5.76  | 79.34 |
| 实施例 23 | 3%MBIT 水分散粒剂                          | 3.2   | 15.98 | 39.86 | 2.79  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 796.8 | 12.93 | 12.26 | 63.06 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —     | —     | —     | 64.09 |
|        | 50.2%MBIT•硫磺水分散粒剂<br>(MBIT: 硫磺=1:250) | 800   | 14.02 | 9.78  | 72.82 |
| 实施例 33 | 5%MBIT 悬浮剂                            | 25.8  | 13.22 | 29.28 | 13.68 |
|        | 45%硫磺悬浮剂                              | 774.2 | 11.02 | 12.69 | 55.12 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —     | —     | —     | 61.26 |
|        | 15.5%MBIT•硫磺悬浮剂<br>(MBIT: 硫磺=1:30)    | 800   | 12.65 | 9.37  | 71.13 |
| 实施例 34 | 5%MBIT 悬浮剂                            | 7.9   | 10.98 | 26.74 | 5.09  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                              | 792.1 | 11.02 | 10.92 | 61.38 |

|        |                                      |       |       |       |       |
|--------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 两者混合后预期防效                            | —     | —     | —     | 63.35 |
|        | 25.25%MBIT•硫磺悬浮剂<br>(MBIT: 硫磺=1:100) | 800   | 9.98  | 5.74  | 77.61 |
| 实施例 35 | 5%MBIT 悬浮剂                           | 5.3   | 10.44 | 25.77 | 3.81  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 794.7 | 10.72 | 10.37 | 62.31 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —     | —     | —     | 63.75 |
|        | 37.75%MBIT•硫磺悬浮剂<br>(MBIT: 硫磺=1:150) | 800   | 9.99  | 4.87  | 80.99 |
| 实施例 36 | 5%MBIT 悬浮剂                           | 4.0   | 11.02 | 27.37 | 3.20  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 796.0 | 13.32 | 12.72 | 62.78 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —     | —     | —     | 63.97 |
|        | 50.25%MBIT•硫磺悬浮剂<br>(MBIT: 硫磺=1:200) | 800   | 10.67 | 6.30  | 76.99 |
| 实施例 37 | 5%MBIT 悬浮剂                           | 2.9   | 10.45 | 26.10 | 2.68  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 797.1 | 12.09 | 11.43 | 63.16 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —     | —     | —     | 64.15 |
|        | 27.6%MBIT•硫磺悬浮剂<br>(MBIT: 硫磺=1:275)  | 800   | 9.99  | 8.28  | 67.71 |
| CK     | 清水对照                                 | —     | 10.65 | 27.33 | —     |

测定结果（表 5）表明，MBIT 与硫磺混配对柚子疮痂病的防效明显提高，说明二者复配对柚子疮痂病有显著的增效作用。

### 3、BBIT 与硫磺复配田间药效实验

表 6 BBIT 与硫磺混配对桃细菌性穿孔病防治效果

| 序号     | 处理药剂         | 用量<br>(a.i. g/亩) | 药前病情指数 | 第二次药后 11 天 |       |
|--------|--------------|------------------|--------|------------|-------|
|        |              |                  |        | 病情指数       | 防效(%) |
| 实施例 11 | 3%BBIT 可湿性粉剂 | 75               | 15.34  | 26.90      | 21.92 |

|        |  |         |       |       |       |
|--------|--|---------|-------|-------|-------|
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 1125    | 12.57 | 14.11 | 50.01 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 60.97 |
|        | 16%BBIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BBIT: 硫磺=1:15)     | 1200    | 14.73 | 9.94  | 69.94 |
| 实施例 12 | 3%BBIT 可湿性粉剂                           | 23.55   | 14.39 | 30.05 | 7.01  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 1176.45 | 15.33 | 13.48 | 60.86 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 63.60 |
|        | 25.5% BBIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BBIT: 硫磺=1:50)  | 1200    | 12.38 | 6.96  | 74.97 |
| 实施例 13 | 3%BBIT 可湿性粉剂                           | 6.8     | 15.76 | 34.63 | 2.15  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 1193.2  | 14.02 | 11.22 | 64.38 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 65.15 |
|        | 44%B BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BBIT: 硫磺=1:175)   | 1200    | 16.27 | 7.54  | 79.37 |
| 实施例 14 | 3%BBIT 可湿性粉剂                           | 5.3     | 15.09 | 33.30 | 1.73  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 1194.7  | 16.23 | 12.87 | 64.69 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 65.30 |
|        | 56.5%B BIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BBIT: 硫磺=1:225) | 1200    | 13.84 | 7.69  | 75.27 |
| 实施例 15 | 3%BBIT 可湿性粉剂                           | 4       | 19.03 | 42.21 | 1.23  |
|        | 91%硫磺可湿性粉剂                             | 1196    | 18.94 | 14.90 | 64.98 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 65.41 |
|        | 30.1% BBIT•硫磺可湿性粉剂<br>(BIT: 硫磺=1:300)  | 1200    | 19.27 | 14.04 | 67.56 |
| 实施例 24 | 3%BBIT 水分散粒剂                           | 200     | 18.93 | 17.75 | 58.25 |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                             | 1000    | 17.05 | 29.23 | 23.67 |
|        | 两者混合后预期防效                              | —       | —     | —     | 68.13 |

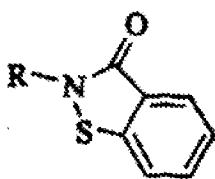
|        |                                       |        |       |       |       |
|--------|---------------------------------------|--------|-------|-------|-------|
|        | 12%BBIT•硫磺水分散粒剂<br>(BBIT: 硫磺=1:5)     | 1200   | 16.33 | 10.79 | 70.58 |
| 实施例 25 | 3%BBIT 水分散粒剂                          | 15.8   | 17.98 | 38.46 | 4.76  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 1184.2 | 17.84 | 15.03 | 62.48 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —      | —     | —     | 64.27 |
|        | 76%BBIT•硫磺水分散粒剂<br>(BBIT: 硫磺=1:75)    | 1200   | 15.55 | 8.09  | 76.84 |
| 实施例 26 | 3%BBIT 水分散粒剂                          | 9.5    | 15.98 | 34.83 | 2.96  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 1190.5 | 13.06 | 10.61 | 63.81 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —      | —     | —     | 64.88 |
|        | 25.2%BBIT•硫磺水分散粒剂<br>(BBIT: 硫磺=1:125) | 1200   | 17.32 | 7.81  | 79.91 |
| 实施例 27 | 3%BBIT 水分散粒剂                          | 4.8    | 17.46 | 38.60 | 1.57  |
|        | 80%硫磺水分散粒剂                            | 1195.2 | 15.03 | 11.88 | 64.81 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —      | —     | —     | 65.36 |
|        | 50.2%BBIT•硫磺水分散粒剂<br>(BBIT: 硫磺=1:250) | 1200   | 16.22 | 9.70  | 73.38 |
| 实施例 38 | 5%BBIT 悬浮剂                            | 38.7   | 15.27 | 30.38 | 11.40 |
|        | 45%硫磺悬浮剂                              | 1161.3 | 18.03 | 17.14 | 57.66 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —      | —     | —     | 62.49 |
|        | 15.5%BBIT•硫磺悬浮剂<br>(BBIT: 硫磺=1:30)    | 1200   | 13.87 | 8.52  | 72.65 |
| 实施例 39 | 5%BBIT 悬浮剂                            | 11.9   | 17.09 | 36.99 | 3.63  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                              | 1188.1 | 19.23 | 15.85 | 63.31 |
|        | 两者混合后预期防效                             | —      | —     | —     | 64.64 |

|        |                                      |         |       |       |       |
|--------|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|
|        | 25.25%BBIT•硫磺悬浮剂<br>(BBIT: 硫磺=1:100) | 1200    | 15.77 | 7.65  | 78.39 |
| 实施例 40 | 5%BBIT 悬浮剂                           | 7.95    | 14.05 | 30.77 | 2.49  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 1192.05 | 15.86 | 12.77 | 64.14 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —       | —     | —     | 65.03 |
|        | 37.75%BBIT•硫磺悬浮剂<br>(BBIT: 硫磺=1:150) | 1200    | 11.93 | 4.99  | 81.36 |
| 实施例 41 | 5%BBIT 悬浮剂                           | 5.95    | 16.39 | 36.10 | 1.92  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 1194.05 | 17.02 | 13.55 | 64.56 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —       | —     | —     | 65.24 |
|        | 50.25%BBIT•硫磺悬浮剂<br>(BBIT: 硫磺=1:200) | 1200    | 15.78 | 8.06  | 77.27 |
| 实施例 42 | 5%BBIT 悬浮剂                           | 4.35    | 16.64 | 36.83 | 1.45  |
|        | 45%硫磺悬浮剂                             | 1195.65 | 15.24 | 12.01 | 64.90 |
|        | 两者混合后预期防效                            | —       | —     | —     | 65.41 |
|        | 27.6%BBIT•硫磺悬浮剂<br>(BBIT: 硫磺=1:275)  | 1200    | 18.26 | 13.18 | 67.85 |
| CK     | 清水对照                                 | —       | 16.23 | 36.45 | —     |

测定结果（表 6）表明，BBIT 与硫磺混配对桃细菌性穿孔病的防效明显提高，说明二者复配对桃细菌性穿孔病有显著的增效作用。

# 权 利 要 求 书

1. 一种杀菌剂组合物，其特征在于所述的组合物包含 A 和 B 两种活性组分，其中活性组分 A 为具有式 (I) 的结构化合物，活性组分 B 为硫磺，两组分之间的重量比为 1:5~300，



式 (I)

式 (I) 中，R 选自 H 或 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的杀菌剂组合物，其特征在于式 (I) 中，R 选自 H 或 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基。
3. 根据权利要求 2 所述的杀菌剂组合物，其特征在于式 (I) 中，R 选自 H、-CH<sub>3</sub> 或 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>，对应的活性组分 A 分别为 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-甲基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮。
4. 根据权利要求 1 所述的杀菌剂组合物，其特征在于活性组分 A 和活性组分 B 的重量比为 1:5~250。
5. 根据权利要求 4 所述的杀菌剂组合物，其特征在于活性组分 A 和活性组分 B 的重量比为 1:10~250。
6. 根据权利要求 1~5 中任意一项所述的杀菌剂组合物，其特征在于该组合物由活性成分和农药助剂或辅料制成农药上允许的剂型。
7. 根据权利要求 6 所述的杀菌剂组合物，其特征在于该组合物中活性组分的质量含量为 5~80%。
8. 根据权利要求 6 所述的杀菌剂组合物，其特征在于所述的剂型为可湿性粉剂、悬浮剂或水分散粒剂。
9. 根据权利要求 6 所述的杀菌剂组合物，其特征在于所述农药助剂或辅料选自载体、溶剂、分散剂、润湿剂、胶粘剂、增稠剂、粘合剂、表面活性剂或肥料中的一种或几种。
10. 权利要求 1~5 中任意一项所述的杀菌剂组合物在农业领域防治农作物病害方面的用途。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/094042**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 59/02 (2006.01) i; A01N 43/80 (2006.01) i; A01P 3/00 (2006.01) i; A01P 1/00 (2006.01) i

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)

A01N A01P

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)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, CNTXT, TWTXT, BAIDU SCHOLAR, REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), WANFANG DATA KNOWLEDGE SERVICE PLATFORM: disinfect, fungus, microorganism, compound, fungicide, antifungal, antibacterial, bactericide, germicide, antiseptic, composition, mixture, synergistic, Proxel, sulfur, sulphur, Benzisothiazolin+, isothiazolin+, 4,.66.2527 5,,33.2634 4,.07.4299 9,,34.7704 2064,,39.4255 2067,,40.4255 2064255-41-8

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| E         | CN 106259433 A (JIANGSU HUIFENG AGROCHEMICAL CO., LTD.), 04 January 2017 (04.01.2017), claims 1-10   | 1-10                  |
| X         | US 5041275 A (UNION OIL COMPONY OF CALIFORNIA), 20 August 1991 (20.08.1991), abstract, claims 25-26, and embodiment 3, treatment 5                       | 1-10                  |
| X         | EP 2695519 A2 (UNITED PHOSPHORUS LIMITED), 12 February 2014 (12.02.2014), abstract, and description, paragraphs [0004], [0017]-[0020], [0030] and [0084] | 1-10                  |
| X         | US 2003138500 A1 (PARKER, D.L. et al.), 24 July 2003 (24.07.2003), claims 1 and 26-27  | 1-10                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|   |   |
|---|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search

14 March 2017 (14.03.2017)

Date of mailing of the international search report

**17 April 2017 (17.04.2017)**

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

**WANG, Limin**

Telephone No.: (86-10) **61648375**



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2016/094042**

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family    | Publication Date  |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| CN 106259433 A                          | 04 January 2017  | None             |                   |
| US 5041275 A                            | 20 August 1991   | None             |                   |
| EP 2695519 A2                           | 12 February 2014 | ZA 201306000 B   | 30 April 2014     |
|   |                  | MX 2013009264 A  | 24 February 2014  |
|   |                  | EP 2695519 A3    | 12 March 2014     |
|   |                  | US 2014044765 A1 | 13 February 2014  |
|   |                  | CA 2821457 A1    | 10 February 2014  |
| US 2003138500 A1                        | 24 July 2003     | CA 2414656 C     | 21 September 2010 |
|   |                  | CA 2414656 A1    | 19 June 2003      |
|   |                  | JP 2003221303 A  | 05 August 2003    |
|   |                  | US 6835719 B2    | 28 December 2004  |

| <p>A. 主题的分类</p> <p>A01N 59/02(2006.01)i; A01N 43/80(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i</p> <p>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</p>   |  |  |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
|--|--|--|-----|-------------------|---------|---|--|------|---|--|------|---|--|------|---|--|------|
| <p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>A01N A01P</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, CNTXT, TWTXT, 百度学术, REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), 万方数据知识服务平台 杀菌, 抗菌, 抑菌, 消毒, 真菌, 微生物, 复配, 组合物, 混合物, 增效, 协同, 硫磺, 苯并异噻唑啉, 异噻唑啉酮, fungicide, antifungal, antibacterial, bactericide, germicide, antiseptic, composition, mixture, synergistic, Proxel, sulfur, sulphur, Benzisothiazolin+, isothiazolin+, 2527-66-4, 2634-33-5, 4299-07-4, 7704-34-9, 2064255-39-4, 2064255-40-7, 2064255-41-8</p>   |  |  |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| <p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>CN 106259433 A (江苏辉丰农化股份有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04)<br/>权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5041275 A (UNION OIL COMPONY OF CALIFORNIA) 1991年 8月 20日 (1991 - 08 - 20)<br/>摘要, 权利要求25-26, 实施例3的处理15</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 2695519 A2 (UNITED PHOSPHORUS LIMITED) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12)<br/>摘要, 说明书第[0004]、[0017]-[0020]、[0030]、[0084]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2003138500 A1 (PARKER, DIANA L. 等) 2003年 7月 24日 (2003 - 07 - 24)<br/>权利要求1、26-27</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> |  |  | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | E | CN 106259433 A (江苏辉丰农化股份有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04)<br>权利要求1-10 | 1-10 | X | US 5041275 A (UNION OIL COMPONY OF CALIFORNIA) 1991年 8月 20日 (1991 - 08 - 20)<br>摘要, 权利要求25-26, 实施例3的处理15 | 1-10 | X | EP 2695519 A2 (UNITED PHOSPHORUS LIMITED) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12)<br>摘要, 说明书第[0004]、[0017]-[0020]、[0030]、[0084]段 | 1-10 | X | US 2003138500 A1 (PARKER, DIANA L. 等) 2003年 7月 24日 (2003 - 07 - 24)<br>权利要求1、26-27 | 1-10 |
| 类型*  | 引用文件, 必要时, 指明相关段落  | 相关的权利要求  |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| E  | CN 106259433 A (江苏辉丰农化股份有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04)<br>权利要求1-10   | 1-10   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| X  | US 5041275 A (UNION OIL COMPONY OF CALIFORNIA) 1991年 8月 20日 (1991 - 08 - 20)<br>摘要, 权利要求25-26, 实施例3的处理15               | 1-10   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| X  | EP 2695519 A2 (UNITED PHOSPHORUS LIMITED) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12)<br>摘要, 说明书第[0004]、[0017]-[0020]、[0030]、[0084]段 | 1-10   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| X  | US 2003138500 A1 (PARKER, DIANA L. 等) 2003年 7月 24日 (2003 - 07 - 24)<br>权利要求1、26-27                                     | 1-10   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。  |  | <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>   |  | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p> |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| <p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 3月 14日</p>   |  | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 4月 17日</p>  |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |
| <p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br/>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>  |  | <p>授权官员</p> <p>王莉敏</p> <p>电话号码 (86-10)61648375</p>   |     |                   |         |   |  |      |   |  |      |   |  |      |   |  |      |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/094042

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|------------|----|----------------|
| CN          | 106259433  | A  | 2017年 1月 4日    | 无    |            |    |                |
| US          | 5041275    | A  | 1991年 8月 20日   | 无    |            |    |                |
| EP          | 2695519    | A2 | 2014年 2月 12日   | ZA   | 201306000  | B  | 2014年 4月 30日   |
|             |            |    |                | MX   | 2013009264 | A  | 2014年 2月 24日   |
|             |            |    |                | EP   | 2695519    | A3 | 2014年 3月 12日   |
|             |            |    |                | US   | 2014044765 | A1 | 2014年 2月 13日   |
|             |            |    |                | CA   | 2821457    | A1 | 2014年 2月 10日   |
| US          | 2003138500 | A1 | 2003年 7月 24日   | CA   | 2414656    | C  | 2010年 9月 21日   |
|             |            |    |                | CA   | 2414656    | A1 | 2003年 6月 19日   |
|             |            |    |                | JP   | 2003221303 | A  | 2003年 8月 5日    |
|             |            |    |                | US   | 6835719    | B2 | 2004年 12月 28日  |