[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/32 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610115732.0

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100450356C

[22] 申请日 2003.3.19
[21] 申请号 200610115732.0
分案原申请号 03806657.2
[30] 优先权
[32] 2002. 3.21 [33] DE [31] 10212704.2
[73] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 E·阿莫尔曼 R·施蒂尔勒
G·洛伦兹 U·舍夫尔
S·斯特瑞斯曼 K·谢尔伯格
T·克里斯滕
[56] 参考文献
WO 9847367A 1998.10.29
WO 9616048A 1996.5.30
GB 857383A 1960.12.29
审查员 康恩待
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 李小梅

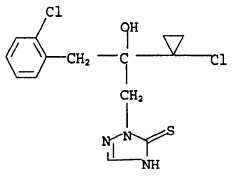
权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

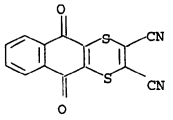
杀真菌混合物

[57] 摘要

本发明涉及一种杀真菌混合物，其包含协同有效量的如下组分：(1)式(I)的2－[2－(1－氯环丙基)－3－(2－氯苯基)－2－羟基丙基]－2，4－二氢－[1，2，4]－三唑－3－硫酮(Prothioconazole)或其盐或加合物，和(8)式(VIII)化合物。



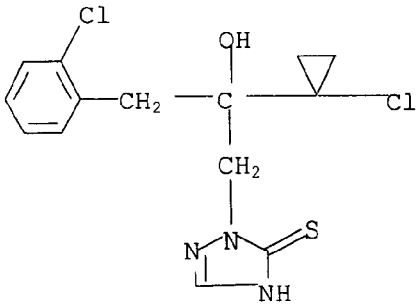
(Prothioconazole) (I)



(VIII)

1. 一种杀真菌混合物，包含如下组分：

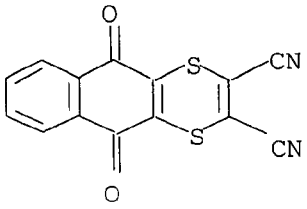
(1) 式 I 的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮：



(I)

和

(8) 式 VIII 的二噻农：



(VIII)

其中式 I 化合物与式 VIII 化合物的重量比为 20:1 至 1:20。

2. 如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物，其中式 I 化合物与式 VIII 化合物的重量比为 10:1 至 1:10。

3. 如权利要求 2 所要求的杀真菌混合物，其中 I 化合物与式 VIII 化合物的重量比为 5:1 至 1:5。

4. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理有害真菌。

5. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理有害真菌的栖息地。

6. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的植物。

7. 如权利要求 6 所要求的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的种子。

8. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的区域。

9. 如权利要求 8 所要求的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的土壤。

10. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的材料。

11. 一种防治有害真菌的方法，包括用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物处理想要防治有害真菌的空间。

12. 如权利要求 4-11 任一项所要求的方法，其中将如权利要求 1 所述的式 I 化合物和如权利要求 1 所述的式 VIII 化合物同时施用，即联合或单独施用，或依次施用。

13. 如权利要求 4-11 任一项所要求的方法，其中以 0.01-8kg/ha 的量施用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物或施用如权利要求 1 所述的式 I 化合物和式 VIII 化合物。

14. 如权利要求 12 所要求的方法，其中以 0.01-8kg/ha 的量施用如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物或施用如权利要求 1 所述的式 I 化合物和式 VIII 化合物。

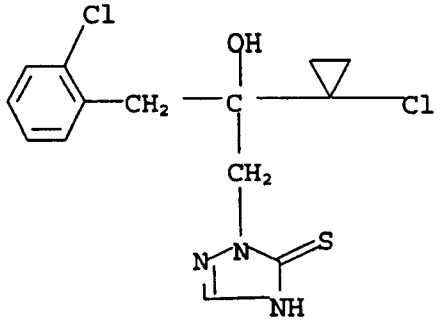
15. 一种杀真菌组合物，包含如权利要求 1 所要求的杀真菌混合物和溶剂和/或载体。

杀真菌混合物

本申请是申请号为 03806657.2 的专利申请的分案申请，原申请的申请日为 2003 年 3 月 19 日，发明名称为“杀真菌混合物”。

本发明涉及杀真菌混合物，其包含协同有效量的如下组分:

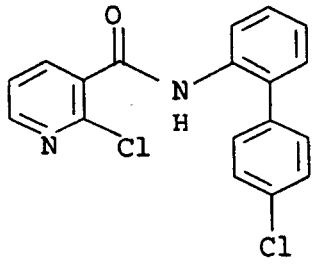
(1) 式 I 的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮(Prothioconazole)或其盐或加合物:



(Prothioconazole) (I)

和至少一种选自如下的其它杀真菌化合物:

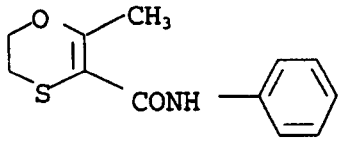
(2) 式 II 的 Boscalid:



(II)

和

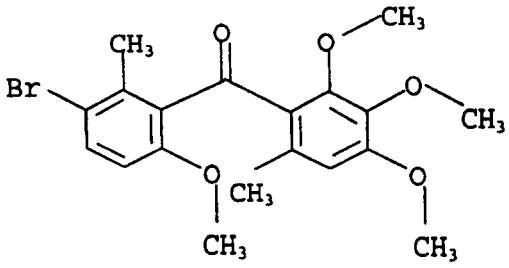
(3) 式 III 的萎锈灵:



(III)

和

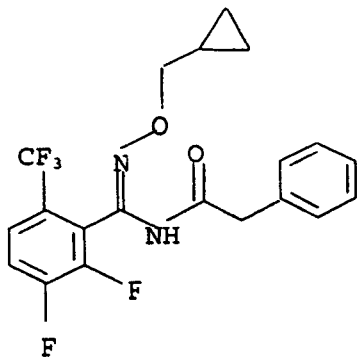
(4) 式 IV 的 Metrafenone:



(IV)

和

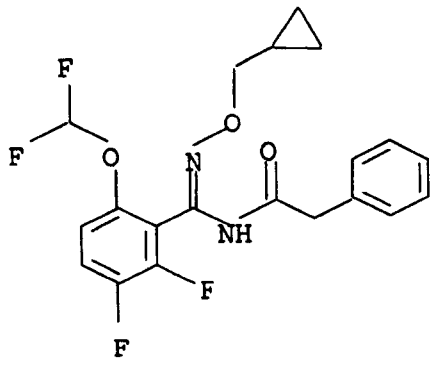
(5) 式 V 化合物:



(V)

和

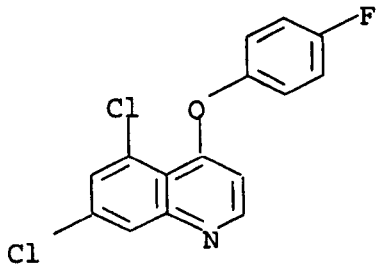
(6) 式 VI 化合物:



(VI)

和

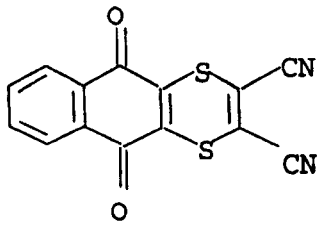
(7) 式 VII 的噻氧灵:



(VII)

和

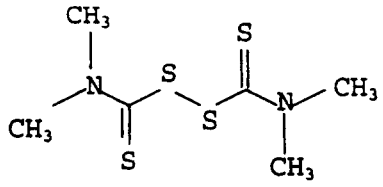
(8) 式 VIII 的二噻农:



(VIII)

和

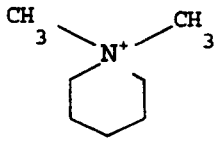
(9) 式 IX 的福美双:



(IX)

和

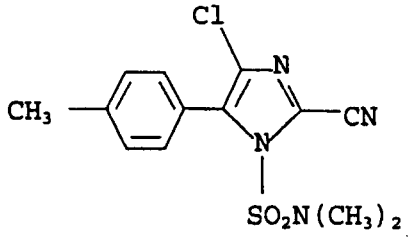
(10) 式 X 的比克:



(X)

和

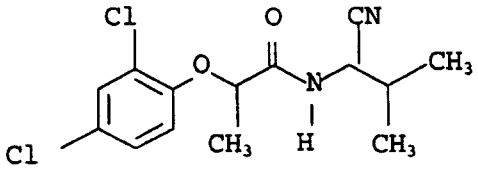
(11) 式 XI 的赛座灭(Cyazofamid):



(XI)

和

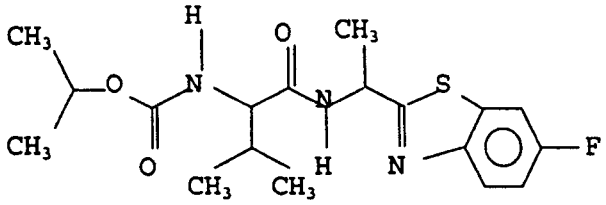
(12) 式 XII 的氰菌胺:



(XII)

和

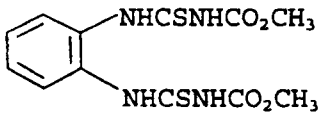
(13) 式 XIII 化合物:



(XIII)

和

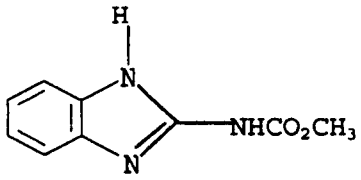
(14) 式 XIV 的甲基托布津:



(XIV)

和

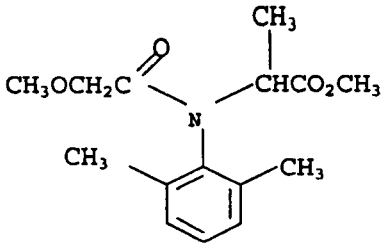
(15) 式 XV 的多菌灵:



(XV)

和

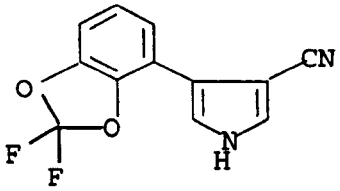
(16) 式 XVI 的甲霜灵:



(XVI)

和

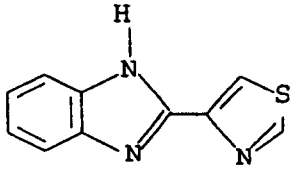
(17) 式 XVII 的氟唑菌:



(XVII)

和

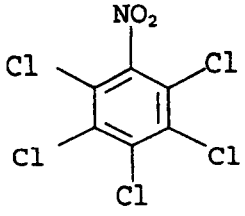
(18) 式 XVIII 的噻必灵:



(XVIII)

和

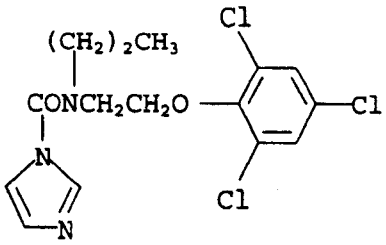
(19) 式 XIX 的五氯硝基苯:



(XIX)

和

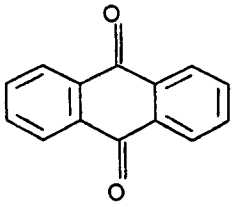
(20) 式 XX 的丙氯灵:



(XX)

和

(21) 式 XXI 的蒽醌:



(XXI)

此外，本发明还涉及一种使用化合物 I 与化合物 II-XXI 中的至少一种的混合物防治有害真菌的方法，化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种在制备该类混合物中的用途以及包含这类混合物的组合物。

式 I 的 Prothioconazole，即 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮已经由 WO 96/16048 已知。

WO 98/47367 公开了 Prothioconazole 与大量其它杀真菌化合物的许多活性化合物组合。

式 II 的 Boscalid 及其作为作物保护试剂的用途描述于 EP-B 0 545 099 中。

式 III 的萎锈灵是已知的且描述于 US 3,249,499 中。

式 IV 的 Metrafenone 同样是已知的且描述于 EP-A-727 141、EP-A 897 904、EP-A 899 255 和 EP-A-967 196 中。

式 V 化合物描述于 WO 96/19442 中。

式 VI 化合物描述于 EP-A-1017670、EP-A-1017671 和 DE 19753519.4 中。

式 VII 的噻氧灵由 EP-A-0 326 330 已知。

式 VIII 的二噻农描述于 GB 857 383 中。

式 IX 的福美双描述于 DE-A-06 42 532 中.

式 X 的比克由 DE-A-22 07 575 已知.

式 XI 的赛座灭描述于 PCT/EP/02/00237 中.

式 XII 的氰菌胺描述于 PCT/EP/01/14785 中.

式 XIII 化合物描述于 WO 99/56551 中.

式 XIV 的甲基托布津由 DE-A-1930540 已知.

式 XV 的多菌灵描述于 US 3,657,443 中.

式 XVI 的甲霜灵描述于 US 4,151,299 中.

式 XVII 的氟嘧菌由 EP-A-206 999 已知.

式 XVIII 的涕必灵由 US 3,017,415 已知.

式 XIX 的五氯硝基苯描述于 DE-A-682048 中.

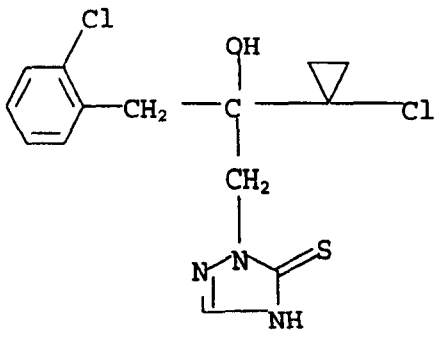
式 XX 的丙氯灵描述于 US 3,991,071 中.

式XXI的蒽醌描述于The Pesticide Manual(农药手册),第12版(2000),第39页中.

本发明的目的是提供对有害真菌具有改进活性且活性化合物的总施用量降低的混合物(协同增效混合物),以降低施用率并改进已知化合物 I-XXI 的活性谱.

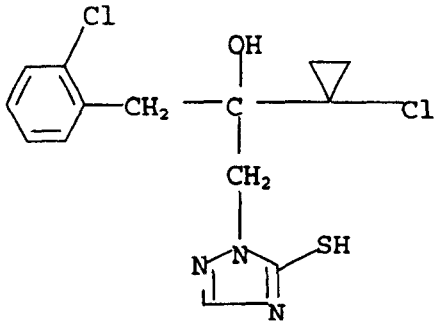
我们发现该目的由开头所限定的 Prothioconazole 与至少一种其它杀真菌剂的混合物实现.此外,我们还发现同时施用化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种,即一起施用或单独施用,或依次施用化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种所提供的有害真菌防治作用比单独施用各化合物的可能作用要好.

式 I 的 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮由 WO 96-16 048 已知. 该化合物可以下式的"硫酮"形式存在:



(I)

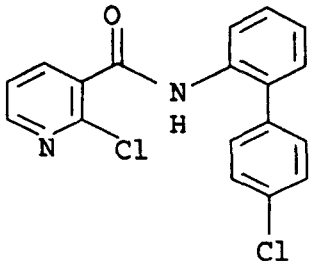
或以下式的互变异构“硫醇”形式存在:



(Ia)

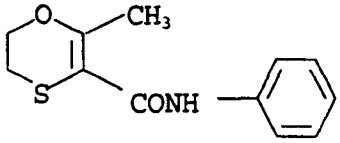
为简单起见，在每种情况下仅给出“硫酮”形式。

式 II 的 Boscalid 由 EP-B-0 545 099 已知:



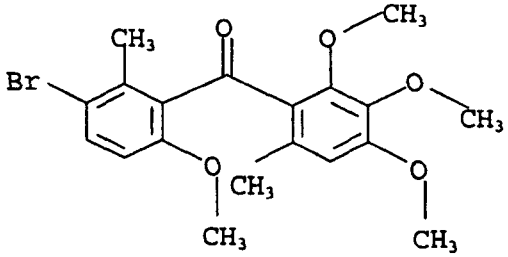
(II)

式 III 的萎锈灵由 US 3,249,499 已知:



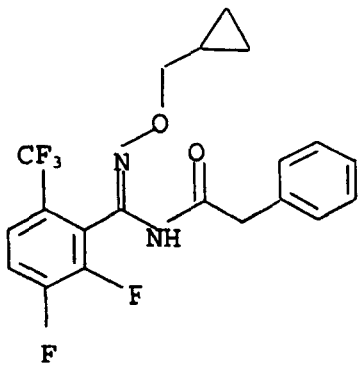
(III)

式 IV 的 Metrafenone 由 EP-A-727 141、EP-A-897 904、EP-A-899 255 和 EP-A-967 196 已知:



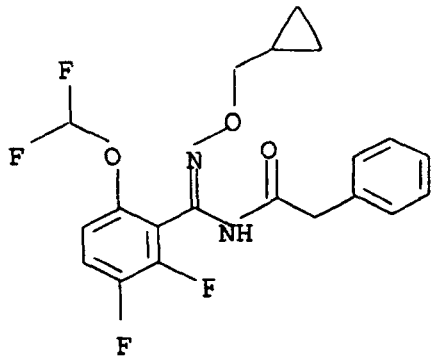
(IV)

式 V 化合物由 WO 96/19442 已知:



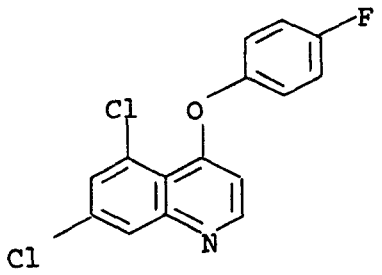
(V)

式 VI 化合物描述于 EP-A-1017 670、EP-A-1017 671 和 DE 197 535 19.4 中：



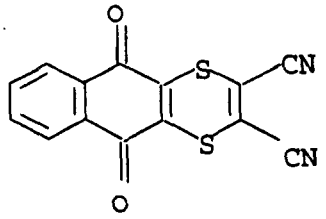
(VI)

式 VII 的喹氧灵由 EP-A-0 326 330 已知：



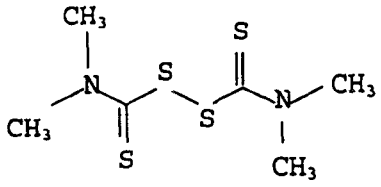
(VII)

式 VIII 的二噻农描述于 GB 857 383 中：



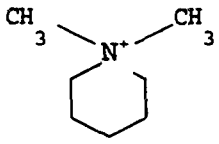
(VIII)

式 IX 的福美双由 DE-A-06 42 532 已知：



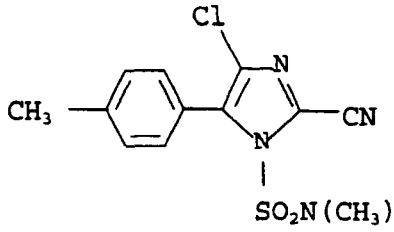
(IX)

式 X 的比克描述于 DE-A-22 07 575 中：



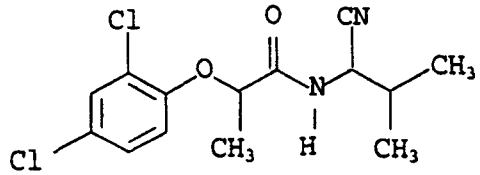
(X)

式 XI 的赛座灭描述于 PCT/EP/02/00237 中：



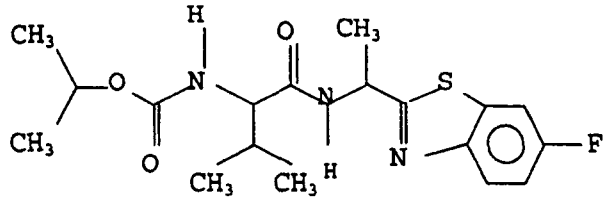
(XI)

式 XII 的氰菌胺描述于 PCT/EP/01/14785 中：



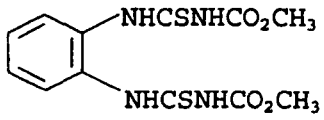
(XII)

式 XIII 化合物描述于 WO 99/56 551 中：



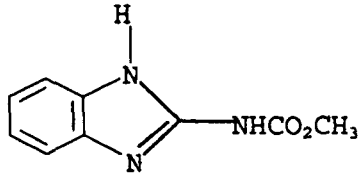
(XIII)

式 XIV 的甲基托布津描述于 DE-A-1 930 540 中：



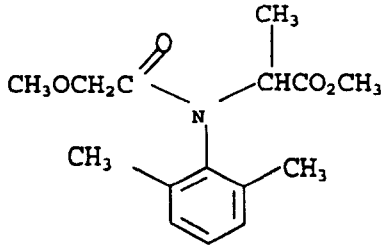
(XIV)

式 XV 的多菌灵描述于 US 3,657,443 中：



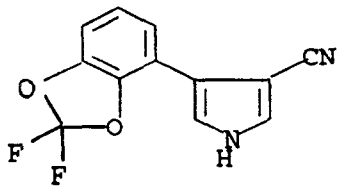
(XV)

式 XVI 的甲霜灵描述于 US 4,151,299 中：



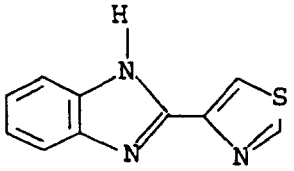
(XVI)

式 XVII 的氟嘧菌描述于 EP-A-206 999 中：



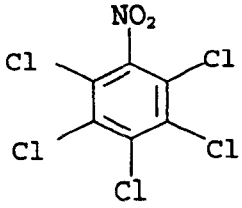
(XVII)

式 XVIII 的涕必灵描述于 US 3,017,415 中：



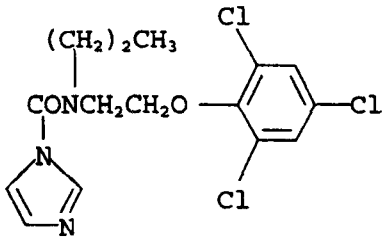
(XVIII)

式 XIX 的五氯硝基苯描述于 DE-A-682 048 中：



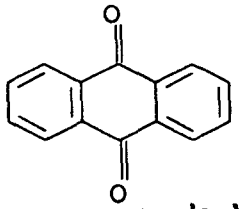
(XIX)

式 XX 的丙氯灵描述于 US 3,991,071 中：



(XX)

式 XXI 的蒽醌描述于 The Pesticide Manual，第 12 版(2000)，第 39 页中：



(XXI)

优选 Prothioconazole 与式 II 的 Boscalid 的混合物。

还优选 Prothioconazole 与式 III 的萎锈灵的混合物。

还优选 Prothioconazole 与式 IV 的 Metrafenone 的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 V 化合物的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 VI 化合物的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 VII 的噻氧灵的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 VIII 的二噻农的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 IX 的福美双的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 X 的比克的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XI 的赛座灭的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XII 的氰菌胺的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XIII 化合物的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XIV 的甲基托布津的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XV 的多菌灵的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XVI 的甲霜灵的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XVII 的氟嘧菌的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XVIII 的涕必灵的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XIX 的五氯硝基苯的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XX 的丙氯灵的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 XXI 的蒽醌的混合物。

此外，还优选 Prothioconazole 与式 II-XXI 中的两种其它杀真菌化合物的混合物。

由于它们的氮原子呈碱性，化合物 I 能与无机或有机酸或与金属离子形成盐或加合物。

无机酸的实例是氢卤酸如氢氟酸、盐酸、氢溴酸以及氢碘酸，硫酸，磷酸和硝酸。

合适的有机酸例如是甲酸、碳酸和链烷酸，如乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸和丙酸，以及还有羟基乙酸、硫氰酸、乳酸、琥珀酸、柠檬酸、苯甲酸、肉桂酸、草酸、烷基磺酸(具有带有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基的磺酸)、芳基磺酸或芳基二磺酸(芳族基团如苯基和萘基，其带有一个或两个磺酸基)、烷基膦酸(具有带有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基的膦酸)、芳基膦酸或芳基二膦酸(芳族基团如苯基和萘基，其带有一个或两个膦酸基团)，其中烷基或芳基可以带有其它取代基，例如对甲苯磺酸、水杨酸、对氨基水杨酸、2-苯氧基苯甲酸、2-乙酰氧基苯甲酸等。

合适的金属离子尤其是第二主族元素的离子，尤其是钙和镁的离子；

第三和第四主族元素的离子，尤其是铝、锡和铅的离子；第一至第八过渡族元素的离子，尤其是铬、锰、铁、钴、镍、铜和锌的离子；以及其它离子。特别优选第四周期过渡族元素的金属离子。金属可以各种它们可能呈现的化合价存在。

在制备混合物时，优选使用纯的活性化合物 I-XXI，可以向其中加入其它对抗有害真菌或其它害虫如昆虫、蜘蛛或线虫的活性化合物，或具有除草作用或生长调节作用的活性化合物或肥料。

化合物 I 与化合物 II-XXI 中的至少一种的混合物，或者同时施用，即一起或单独施用的化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种对宽范围的植物病原性真菌具有显著的活性，所述真菌尤其选自子囊菌纲(Ascomycetes)、担子菌纲(Basidiomycetes)、藻菌纲(Phycomycetes)和半知菌纲(Deuteromycetes)真菌。它们中的一些起内吸作用并因此也适于用作叶面和土壤作用杀真菌剂。

它们对在各种作物如棉花、蔬菜品种(例如黄瓜、豆类、西红柿、土豆和葫芦科植物)、大麦、禾草、燕麦、香蕉、咖啡、玉米、水果品种、稻、黑麦、大豆、葡萄藤、小麦、观赏植物、甘蔗以及各种种子中防治大量真菌尤其重要。

它们特别适于防治下列植物病原性真菌：禾谷类中的禾白粉菌(Blumeria graminis)(白粉病)，葫芦科植物中的二孢白粉菌(Erysiphe cichoracearum)和单丝壳(Sphaerotheca fuliginea)，苹果中的苹果白粉病菌(Podosphaera leucotricha)，葡萄藤中的葡萄钩丝壳(Uncinula necator)，禾谷类中的柄锈菌(Puccinia)属，棉花、稻和草坪中的丝核菌(Rhizoctonia)属，禾谷类和甘蔗中的黑粉菌(Ustilago)属，苹果中的苹果黑星菌(Venturia inaequalis)(黑星病)，禾谷类中的长蠕孢(Helminthosporium)属，小麦中的小麦颖枯病菌(Septoria nodorum)，草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤中的灰葡萄孢(Botrytis cinerea)(灰霉病)，花生中的落花生尾孢(Cercospora arachidicola)，小麦和大麦中的眼斑病菌(Pseudocercosporella herpotrichoides)，稻中的稻瘟病菌(Pyricularia oryzae)，土豆和西红柿中的致病疫霉(Phytophthora infestans)，葡萄藤中的葡萄生单轴霉

(Plasmopara viticola)，啤酒花和黄瓜中的假霜霉(Pseudoperonospora)属，蔬菜和水果中的链格孢(Alternaria)属、香蕉中的球腔菌(Mycosphaerella)属以及链孢霉(Fusarium)和轮枝孢(Verticillium)属。

化合物 I 和化合物 II-XIII 中的至少一种可以同时施用，即一起或者单独施用，或者依次施用，在单独施用下的顺序通常对防治结果没有任何影响。

化合物 I 和 II 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 III 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 IV 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 V 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 VI 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 VII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 VIII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 IX 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 X 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XI 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比施用。

化合物 I 和 XIII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1

至 1:5 的重量比施用。

化合物 I 和 XIV 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比施用。

化合物 I 和 XV 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比施用。

化合物 I 和 XVI 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比施用。

化合物 I 和 XVII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XVIII 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XIX 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XX 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

化合物 I 和 XXI 通常以 20:1 至 1:20，尤其是 10:1 至 1:10，优选 5:1 至 1:5 的重量比使用。

取决于所需效果的种类，本发明混合物的施用率尤其在农作物区域为 0.01-8kg/ha，优选 0.1-5kg/ha，尤其是 0.1-3.0kg/ha。

相应地，化合物 I 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.05-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 II 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 III 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 IV 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 V 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 VI 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 VII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 VIII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 IX 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 X 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XI 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XIII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XIV 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XV 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XVI 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XVII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XVIII 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XIX 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XX 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤

其是 0.05-0.3kg/ha。

相应地，化合物 XXI 的施用率为 0.01-1kg/ha，优选 0.02-0.5kg/ha，尤其是 0.05-0.3kg/ha。

对于种子处理，混合物的施用率通常为 0.001-250g/kg 种子，优选 0.01-100g/kg 种子，尤其是 0.01-50g/kg 种子。

若要防治植物病原性有害真菌，则化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种的单独或联合施用或化合物 I 和化合物 II-IXXI 中的至少一种的混合物的施用通过在植物播种之前或之后或在植物出苗之前或之后对种子、植物或土壤喷雾或撒粉而进行。

本发明的杀真菌协同增效混合物或化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种例如可以配制成即喷溶液、粉末和悬浮液形式或高度浓缩的水性、油性或其它悬浮液，分散体，乳液，油分散体，糊，粉剂，撒播用材料或粒剂的形式，且可以通过喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇灌而施用。使用形式取决于意欲的目的；在任何情况下都应确保本发明混合物尽可能精细和均匀地分布。

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

合适的表面活性剂为芳族磺酸如木质素-、苯酚-、萘-和二丁基萘磺酸以及脂肪酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐，烷基-和烷基芳基磺酸盐，烷基月桂基醚和脂肪醇硫酸盐以及硫酸化十六-、十七-和十八烷醇或脂肪醇乙二醇醚的盐，磺化萘及其衍生物与甲醛的缩合物，萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物，聚氧乙烯辛基酚醚，乙氧基化异辛基-、辛基-或壬基酚，烷基酚或三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，异十三烷醇，脂肪醇/氧化乙烯缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚，月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯，山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

粉末、撒播用材料和粉剂可以通过将化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种或化合物 I 与化合物 II-XXI 中的至少一种的混合物与固体载体混合或一起研磨而制备。

粒剂(例如包膜粒剂、浸渍粒剂或均相粒剂)通常通过将活性化合物与

固体载体粘附而制备。

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

配制剂通常包含 0.1-95 重量%，优选 0.5-90 重量%的化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种或化合物 I 与化合物 II-XXI 中的至少一种的混合物。活性化合物以 90-100%，优选 95-100%的纯度(根据 NMR 光谱或 HPLC)使用。

化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种、混合物或对应的配制剂通过用杀真菌有效量的混合物或在单独施用的情况下用化合物 I 和化合物 II-XXI 中的至少一种处理有害真菌、其栖生地或想要防治它们的植物、种子、土壤、区域、材料或空间而施用。

施用可以在有害真菌侵染之前或之后进行。

应用实施例

本发明混合物的协同增效活性通过下列试验证实：

将活性化合物单独或一起在 85 重量%环己酮和 5 重量%乳化剂的混合物中配制成 10%乳液，并用水稀释到所需浓度。

通过测定叶面积侵染百分数进行评价。将这些百分数转化成效力。使用 Abbot 公式按如下计算效力(W)：

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

α 对应于处理植物的真菌侵染百分数，和

β 对应于未处理(对照)植物的真菌侵染百分数。

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

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

Colby 公式：$E = x + y - x \cdot y/100$

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

x 为活性化合物 A 以浓度 a 使用时的效力，以相对于未处理对照的%表示，

y 为活性化合物 B 以浓度 b 使用时的效力，以相对于未处理对照的%表示。

应用实施例 1：对由小麦白粉菌(Erysiphe graminis forma specialis tritici)引起的小麦白粉病的活性

将栽培品种为“Kanzler”的盆栽小麦秧苗的叶子用活性化合物的含水制剂喷雾至滴流点，所述制剂由包含 10%活性化合物、85%环己酮和 5%乳化剂的储备溶液制备。在喷雾涂层干燥 24 小时后，将叶子用小麦白粉病菌的孢子撒粉。然后将试验植物置于 20-24°C 和 60-90%相对大气湿度的温室中。7 天后以总叶面积的侵染%肉眼确定白粉病发展程度。

将发生病害的叶面积的百分数目测值转化成以相对于未处理对照的%表示的效力。效力为 0 表示病害水平与未处理对照相同；效力为 100 表示 0%的病害水平。活性化合物组合的预期效力使用上述 Colby 公式确定并与观测到的效力比较。

表 1

活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度，ppm	效力，相对于未处理对照的%
对照(未处理)	(90 %侵染)	0
化合物 I=Prothioconazole	4 1 0.25	42 0 0
化合物 II=Boscalid	4 1 0.25 0.06	0 0 0 0
化合物 IV=Metrafenone	0.06 0.015	53 30
化合物 VI	0.25 0.06	53 0

化合物 VIII=二噻农	4 1 0.25	0 0
化合物 XI=赛座灭	1 0.25 0.06	22 22 0

表 2

本发明组合	观测到的效力	计算的效力*)
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 0.25+4 ppm 混合物 1:16	19	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 1+4 ppm 混合物 1:4	92	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 0.25+1 ppm 混合物 1:4	53	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 1+0.25 ppm 混合物 4:1	30	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 1+0.06 ppm 混合物 16:1	19	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV Metrafenone 0.25+0.06 ppm 混合物 4:1	65	53
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV Metrafenone 1+0.06 ppm 混合物 16:1	65	53
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV Metrafenone 0.25+0.015 ppm 混合物 16:1	42	30
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VI 1+0.25 ppm 混合物 1:16	65	53
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VI 0.25+0.06 ppm 混合物 4:1	18	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VI 4+0.25 ppm 混合物 16:1	88	77
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VIII=二噻农 0.25+4 ppm 混合物 1:16	33	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VIII=二噻农 1+4 ppm 混合物 1:4	33	0

化合物 I=Prothioconazole+化合物 VIII=二噻农 0.25+0.25 ppm 混合物 1:1	97	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VIII=二噻农 1+ 0.25 ppm 混合物 4:1	22	0
化合物 I=Prothioconazole+化合物 XI=赛座灭 0.06+1 ppm 混合物 16:1	56	22
化合物 I=Prothioconazole+化合物 XI=赛座灭 1+0.25 ppm 混合物 4:1	56	22
化合物 I=Prothioconazole+化合物 XI=赛座灭 1+0.25 ppm 混合物 4:1	33	22
化合物 I=Prothioconazole+化合物 XI=赛座灭 1+0.06 ppm 混合物 16:1	22	0

*) 使用 Colby 公式计算的效力

试验结果表明在所有混合比下观测到的效力高于事先使用 Colby 公式计算的效力(来自 Synerg 176.XLS)。

应用实施例 2: 对由单丝壳(Sphaerotheca fuliginea)引起的黄瓜白粉病的保护活性

将栽培品种为“chinese snake”的盆栽黄瓜秧苗的叶子在子叶阶段用活性化合物的含水制剂喷雾至滴流点，所述制剂由包含 10%活性化合物、85%环己酮和 5%乳化剂的储备溶液制备。在喷雾涂层干燥 20 小时后，将植物用黄瓜白粉病菌的孢子水悬浮液接种。然后将植物在 20-24°C 和 60-80%相对大气湿度的温室中栽培 7 天。以子叶面积的侵染%肉眼确定白粉病发展程度。

将发生病害的叶面积的百分数目测值转化成以相对于未处理对照的%表示的效力。效力为 0 表示病害水平与未处理对照相同；效力为 100 表示 0%的病害水平。活性化合物组合的预期效力使用上述 Colby 公式确定并与观测到的效力比较。

表 3

活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度，ppm	效力，相对于未处理对照的%
对照(未处理)	(90%侵染)	0
化合物 I =Prothioconazole	1	78

	0.25	56
化合物 II=Boscalid	4 0.25 0.06	78 0 0
化合物 IV=Metrafenone	0.06 0.015	0 0
化合物 VI	0.06 0.015	33 0

表 4

本发明的组合	观测到的效力	计算的效力*)
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 0.25+4 ppm 混合物 1:16	99	90
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 1+0.25 ppm 混合物 4:1	89	78
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 0.25+0.06 ppm 混合物 4:1	78	56
化合物 I=Prothioconazole+化合物 II=Boscalid 1+0.06 ppm 混合物 16:1	94	78
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV=Metrafenone 0.25+0.06 ppm 混合物 4:1	78	56
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV=Metrafenone 1+0.06 ppm 混合物 16:1	94	78
化合物 I=Prothioconazole+化合物 IV=Metrafenone 0.25+0.015 ppm 混合物 16:1	78	56
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VI 0.25+0.06 ppm 混合物 4:1	89	70
化合物 I=Prothioconazole+化合物 VI 0.25+0.015 ppm 混合物 16:1	72	56

*) 使用 Colby 公式计算的效力

试验结果表明在所有混合比下观测到的效力高于事先使用 Colby 公式计算的效力(来自 Synerg 176.XLS).