

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 43/76

(A01N43/76, 47: 34)

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96196694.7

[45] 授权公告日 2002 年 11 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1094311C

[22] 申请日 1996. 7. 3 [21] 申请号 96196694. 7

[30] 优先权

[32] 1995. 7. 12 [33] US [31] 60/001, 088

[86] 国际申请 PCT/US96/11346 1996. 7. 3

[87] 国际公布 WO97/02745 英 1997. 1. 30

[85] 进入国家阶段日期 1998. 3. 2

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R · M · 格登斯 M · J · 马丁

[56] 参考文献

WO. A. 915480 1991. 10. 17 C07D263/44, A01N43/76

WO. A. 915480 1991. 10. 17 C07D263/44, A01N43/76

审查员 赵 霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

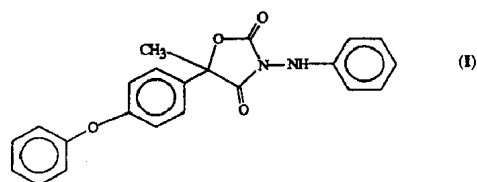
代理人 魏金玺 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 0 页

[54] 发明名称 杀菌混合物

[57] 摘要

本发明公开了具有式(I)的噁唑烷二酮与霜脲氰(或其农业上适合的盐)的有利组合及其防治植物真菌病害的应用。



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

1. 一种杀菌组合物, 它包含:

(1)杀菌有效量的(a)和(b)的混合物: (a)至少一种选自5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮及其农业上适合的盐的化合物, (b)至少一种选自霜脲氰及其农业上适合的盐的化合物, 其中组分(a)与组分(b)的重量比是17: 1至1: 3;

(2)至少一种选自表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂的成分;

(3)(c)至少一种选自降低泡沫、降低结块、降低腐蚀、降低微生物生长的添加剂和增加粘度的增稠剂的配制成分或者(d)至少一种选自以下的生物活性成分: 除(a)和(b)以外的杀虫剂、杀菌剂、杀线虫剂、杀细菌剂、杀螨剂、化学信息物质、驱避剂、引诱剂、外激素、取食刺激剂或者(c)和(d)。

2. 权利要求1的杀菌组合物, 它还包含降低泡沫的添加剂。

3. 权利要求1的杀菌组合物, 它还包含增加粘度的增稠剂。

4. 权利要求1的杀菌组合物, 它还包含酮类液体稀释剂。

5. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 其中组分(a)与组分(b)的重量比是8: 1至1: 3。

6. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 其中组分(a)与组分(b)的重量比是4: 1至1: 3。

7. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 其中组分(a)与组分(b)的重量比是3: 2至1: 3。

8. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 它是水分散性或水溶性颗粒剂、片剂或粉末剂形式, 除了组分(c)之外还含有5-90重量百分比组分(a)、(b), 存在(d)时, 还含有0-94重量百分比的稀释剂和1-15重量百分比的表面活性剂, 最后加至按重量百分比计100%。

9. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 它是悬浮剂、乳剂、溶液或可乳化的浓缩物形式, 除了组分(c)之外还含有5-50重量百分比组分(a)、(b), 存在(d)时, 还含有40-95重量百分比的稀释剂和0-15重量百分比的表面活性剂, 最后加至按重量百分比计100%。

10. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物, 它是粉剂形式, 除了组分(c)之外还含有1-25重量百分比组分(a)、(b), 存在(d)时, 还含有70-99重量百分比的稀释剂和0-5重量百分比的表面活性剂, 最后加至

按重量百分比计100%。

11. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物，它是颗粒剂或丸剂形式，除了组分(c)之外还含有0.01-99重量百分比组分(a)、(b)，存在(d)时，还含有5-99.99重量百分比的稀释剂和0-15重量百分比的表面活性剂，最后加至按重量百分比计100%。

12. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物，它是高浓度组合物形式，除了组分(c)之外还含有90-99重量百分比组分(a)、(b)，存在(d)时，还含有0-10重量百分比的稀释剂和0-2重量百分比的表面活性剂，最后加至按重量百分比计100%。

13. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物，它含有与组分(a)和(b)的组合具有类似的防治谱但是作用方式不同的杀菌剂。

14. 权利要求1-4任一项的杀菌组合物，它含有选自以下的杀菌剂：腈嘧菌酯(ICIA5504)、铜盐、乙磷铝、亚胺菌(BAS 490F)、甲霜灵、噁酰胺和代森锰锌。

15. 一种防治由真菌植物病原菌引起的植物病害的方法，所述的方法包含：向意欲保护的植物或其部分，或向意欲保护的植物种子或幼苗，施用有效量的权利要求1-14的杀菌组合物，施用的化合物(a)与化合物(b)的量可以提供的真菌病害防治效果大于由化合物(a)与化合物(b)单独施用所提供的真菌病害防治的加合效果。

16. 权利要求15的方法，其中真菌植物病原菌是蔓延疫霉。

17. 权利要求15的方法，其中真菌植物病原菌是葡萄生单轴霉。

18. 权利要求15的方法，其中要保护的植物是葡萄。

19. 权利要求15的方法，其中要保护的植物是番茄。

杀菌混合物

发明背景

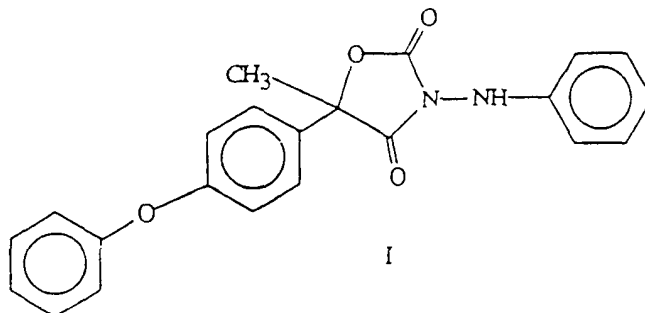
5 本发明涉及含有某些杀菌噁唑烷二酮化合物与另一杀菌剂的有利组合的农业上适合的组合物，以及使用这些组合物用于防治某些植物上的真菌病害的方法。

有效防治植物病害的杀菌剂是种植者不断需求的。植物病害破坏性大，难于防治且对商业化杀菌剂很快产生抗性。农药的组合通常用来促进病害防治，拓宽防治谱和延迟抗性发展。本领域知道，由于诸如如意欲处理的特定的植物和植物病害以及处理的条件等因素的不同，特定的农药组合的优点通常会有所不同。

WO 90/12791公开了某些作为杀菌剂的噁唑烷二酮化合物，包括5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(即，本文中定义的式I化合物)。U.S. 3,954,992公开了霜脲氰作为杀菌剂。霜脲氰与噁唑烷基乙酰胺如噁霜灵的增效组合公开于U.S. 4,507,310中。这些参考文献未公开或建议包含噁唑烷二酮与霜脲氰的增效组合物。

发明概述

20 本发明涉及霜脲氰(和/或其农业上适合的盐)与式I的噁唑烷二酮的有利组合。本发明提供杀菌活性组合物，它包含杀菌有效量的(a)和(b)以及任选(c)的混合物：(a)至少一种选自式I的噁唑烷二酮及其农业上适合的盐化合物，(b)至少一种选自霜脲氰及其农业上适合的盐的化合物，和任选(c)至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂，其中组分(a)与组分(b)的重量比是约17:1至约1:100。



式I化合物也被称为5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮。

本发明还提供防治由真菌植物病原菌引起的植物病害的方法，所述的方法包含：向意欲保护的植物或其部分，或向意欲保护的植物种子或幼苗，施用下列之一：

1) 有效量的杀菌组合物，它包含(a)如上定义的式I化合物或其农业上适合的盐，(b)霜脍氰或其农业上适合的盐，和(c)至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂；

2) (i)有效量的第一种组合物，它包含(a)如上定义的式I化合物或其农业上适合的盐，和(c1)至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂；和(ii)有效量的第二种组合物，它包含(b)霜脍氰或其农业上适合的盐，和(c2)至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂；所述的第一种和第二种组合物以任何顺序施用；或

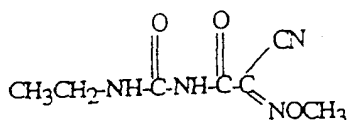
3) 有效量的如上述2中定义的第一种和第二种组合物的物理混合物。

所施用的化合物(a)与化合物(b)的重量比通常是约17:1至1:100，且以通常的有效量施用化合物(a)与化合物(b)以提供的真菌病害的防治效果大于由化合物(a)与化合物(b)单独施用所提供的真菌病害防治的加合效果。

发明详述

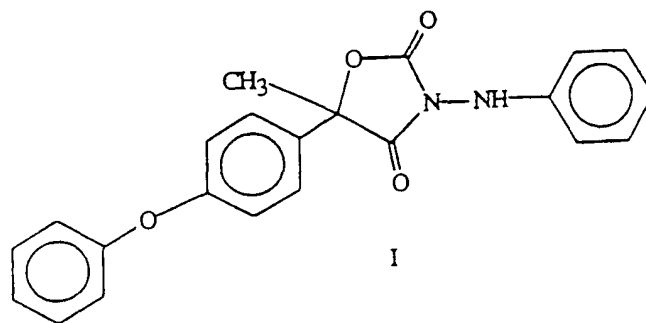
业已发现，式I化合物与霜脍氰的组合提供对某些植物病害的防治，其效果出人意外地大大高于所述组分简单加合的预期的防治效果。

霜脍氰，商标名Curzate，是商业可得的叶面杀菌剂，它用于防治晚疫病和霜霉病，特别是用于马铃薯晚疫病和葡萄霜霉病的内吸和治疗防治，具有下式：



它也被称作2-氰基-N-[(乙氨基)羰基]-2-(甲氧基亚氨基)乙酰胺。

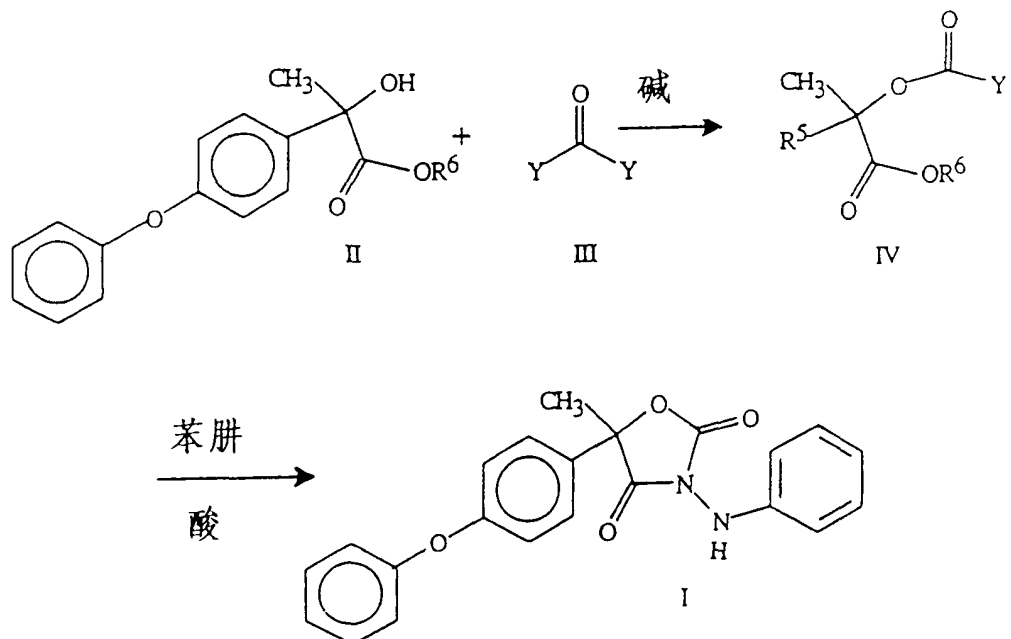
式I化合物可以存在对映体。一种对映体当相对于另一对映体含量更高，或当与另一对映体分离时，它会更有活性和/或会显示出有益的效果，这点是本领域技术人员知道的。此外，本领域技术人员知道，怎样去分离、富集和/或选择性地制备所述的对映体。因此，本发明包含式I的噁唑烷二酮的单个对映体或光学活性混合物及其农业上适合的盐与霜脍氰或其农业上适合的盐混合的组合物。



霜脍氰可以通过描述于US 3,954,992中的方法制备。含有霜脍氰和式I化合物的本发明组合物的制备在下文的应用部分作为讨论。

式I化合物可以按照反应式1的描写和描述于WO 94/11359中的方法进行制备。

反应式 1



其中：

R^6 是C₁-C₄-烷基；且

Y是1-咪唑基或1,2,4-三唑基

适合于制备式I化合物的反应条件如下文所述。将式II的酯转化成
5 式IV化合物时，适合的溶剂包括惰性有机溶剂。优选的溶剂是二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、己烷、四氢呋喃、叔丁基甲基醚、二噁烷、氯苯、邻二氯苯(ODCB)、甲苯、二甲苯及其适合的组合。最优选的溶剂选自氯苯、ODCB、甲苯和二甲苯。反应温度可以在约10至约75℃的范围。优选的温度是约40℃至约60℃。适合的反应压力是约 1.0×10^5 至约
10 5.1×10^5 帕。优选的压力是 1×10^5 帕。反应时间典型的是1至24小时，优选3至6小时。式III与式II的适合的比率是约1:1至2:1。优选的比率为约1.1:1至1.8:1。此反应的适合的碱包括三烷基胺、咪唑、吡啶、甲基吡啶或其它取代的吡啶衍生物。

将式IV化合物转化成式I的2,4-咪唑烷二酮时，适合的溶剂是上面
15 提到的用于缩合式II与III的那些。优选的溶剂是那些上文中公开的优选溶剂。反应温度是约0℃至约75℃。优选的反应温度是约10℃至约50℃。适合的反应压力是约 1.0×10^5 至 5.1×10^5 帕。优选的压力是 1×10^5 帕。反应时间典型的是1至24小时，优选2至6小时。适合用于催化此反应的酸选自烷基和芳基羧酸、三烷基卤化铵及其组合。优选的酸是乙
20 酸和三乙基氯化铵。最优选的酸是三乙基氯化铵。苯胼与式IV的适合的比率是约2:1至1:1。优选的比率是约1.6:1至1.1:1。

式III的羰基化试剂可以以纯化合物、于惰性溶剂中的纯化合物溶液加入，或原位在式II的酯存在下制备。优选的方法涉及原位制备羰基化试剂。

25 由光气[或光气等同物如双光气(三氯甲基氯代甲酸酯)或三光气[双(三氯甲基)碳酸酯]]和/或咪唑或三唑，制备式III化合物的方法，包括原位方法，是本领域已知的(参见Org. synthesis. Coll. Vol. 5, 201, (1973))。其中HCl释放的反应需要碱捕集此酸。适合的碱是三烷基胺或咪唑或其组合。优选的碱是三乙胺。1,1'-羰基二三唑(式III其中Y=1,2,4-三唑基)
30 也可以通过用于溶剂中的光气(或光气等同物)处理三唑的碱金属盐(优选钾盐)来制备。相转移催化剂优选加入到其中三唑盐在溶剂中溶解性低的反应中。例如，当使用二甲苯或甲苯时，相转移催化剂是优选

的。任何本领域技术人员已知的相转移催化剂是适合的。四烷基卤化铵是优选的。三唑盐是通过用适合的碱如氢氧化钠或乙醇钠处理三唑来制备。碱金属碱与三唑与光气的优选相对量是0.5: 1.0: 0.6。

碱同样是催化式II与III的缩合反应所需的。如前面所述的，适合的碱催化剂是三烷基胺、咪唑、吡啶、甲基吡啶或其它取代的吡啶。当使用1,1'-羰基二咪唑(式III其中Y=1-咪唑基)时，作为催化剂的是与式II反应时释放出的咪唑。当使用1,1'-羰基二三唑时，优选的碱是吡啶、甲基吡啶或甲基吡啶异构体的混合物。

式IV化合物可以分离和纯化，或用苯肼和酸原位处理，形成式I的2,4-噁唑烷二酮。优选的方法涉及用苯肼原位处理式IV。在式IV的氨基甲酸酯形成完毕后，可以通过加入水来分解过量的羰基化试剂。

式II的2-羟基羧酸酯可以通过许多种由文献已知的方法来制备：

(1) 它们可以由相应的2-羟基羧酸，通过由文献熟知的方法酯化。2-羟基羧酸可以由甲基酮类，通过形成氰基醇，之后水解来制备，此方法也是已知的。例如，*Org. Synthesis Coll. Vol. 4, 58(1968)*教授了由乙酰苯制备苯基乳酸。

(2) 该酯也可以由酮氰基醇，通过在HCl存在下，用醇处理，给出亚氨基酯盐酸盐，接着水解而合成。

(3) 第三种制备2-羟基羧酸及其酯的已知方法，涉及用亲核有机金属试剂如格林试剂，和烷基-和芳基-锂试剂，处理2-酮-酸或2-酮-酯。例如，*R.G. Salomon*等教授了通过向丙酮酸酯加入芳基-格林试剂，制备一些式II的酯(《有机化学杂志》[*J. Org. Chem.*](1982), 47, 4692)。类似地，可以通过将芳基有机金属试剂配向性亲核加成到丙酮酸的金属盐(例如钠盐)上，可以制备一些2-羟基羧酸。

(4) 另一种文献中描述的制备一些2-芳基-2-羟基酯和酸的方法，是在质子酸或路易斯酸存在下，用活化的羰基化合物酰化芳族环。能够进行此类反应的芳族作用物是苯、二苯基醚和其它已知的有足够反应性来进行Friedel-Crafts型反应的芳族化合物。在单取代的苯衍生物的情况下，酰化优先但非必须排它地出现在该取代基连接点的对位上。例如，参见，*Org. Synthesis, Coll. Vol. 3, 326, (1955)*, *Salomon*等，(《有机化学杂

志》[J. Org. Chem.](1982), 47, 4692和U.S. 4,922,010。

已知进行此反应的羰基化合物包括丙酮酸酯和酸、乙醛酸酯和酸、氧代丙二酸二酯。这些用于酰化反应的酸可以或是天然质子酸，例如，乙酸与硫酸的混合物，或是路易斯酸如氯化铝、四氯化锡、四氯化钛或其它实施Friedel-Crafts型反应已知的路易斯酸。该酸可以催化量或过量使用。在一些情况下，该酸可以与羰基作用物破坏性地反应，且必须使用过量的羰基化合物。

有效防治植物真菌，特别是卵菌纲真菌类如疫霉(*Phytophthora* spp.)和单轴霉(*Plasmopara* spp.)的杀菌剂，是种植者不断需求的。通常使用杀菌剂组合来促进病害防治，且延迟抗性的发展。杀菌剂混合物或许能提供明显好于以单个组分的活性为基础的预期效果的病害防治效果。这种增效作用被描述为“混合物的二种组分的协同作用，因而，其总效果大于或更长于二种(或多种)组分单独处理的效果之和。”(参见，Tames, P.M.L., 〈荷兰植物病理学杂志〉[Neth. J. Plant Pathology], (1964), 70, 73-80)。业已发现，含有式I化合物与霜脲氰的组合物显示出增效作用。

二种活性成分间增效作用的存在借助于Colby公式来确立(参见，Colby, S.R., 于Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations, Weeds, (1967), 15, 20-22):

$$p = A + B - \left[\frac{A \times B}{100} \right]$$

使用Colby方法，二种活性成分间存在的增效相互作用可以通过以二种组分单独施用的活性为基础，先计算混合物的预期活性p来确立。如果p小于实验确立的效果，则有增效作用。在上述公式中，A是以施用量x单独施用一种组分的杀菌活性，以防治百分率计。B是以施用量y单独施用第二种组分的杀菌活性，以防治百分率计。用公式估计p，A施用量为x与B施用量为y的混合物的杀菌活性，如果它们的效果是严格相加的，则无相互作用出现。

在本发明中，由式I与单独的霜脲氰的多种组合物提供的杀菌活性与一种式I化合物与霜脲氰的一种组合物的相比较。以由Colby研究的

增效作用的描述为基础，本发明组合物被认为是有增效作用的。更具体地说，本发明的组合物会是增效的，所述的组合物包含(a)至少一种选自5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮及其农业上适合的盐，(b)至少一种选自2-氰基-N-[(乙基氨基)羰基]-2-(甲氧基亚甲基)乙酰胺及其农业上适合的盐，和(c)至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂，其中组分(a)与组分(b)的重量比是约17:1至约1:100。而且，包含多种组分(a)和单独的(b)的组合物可以在施用于意欲保护的作物之前，与任选的稀释剂方便地混合。组分(a)与组分(b)的重量比优选是约8:1至约1:25；且更优选约4:1至约1:10。特别强调的组合物是其中组分(a)与组分(b)的重量比为约3:2至约1:3的组合物。因此，本发明提供防治作物，特别是马铃薯、葡萄和蕃茄上的真菌，特别是卵菌纲如疫霉和单轴霉真菌的改进方法。

式I化合物和霜脲氰可以以二种方式配制：

1. 式I化合物和霜脲氰可以分别配制，且分别施用或以适宜的重量比同时施用，例如作为桶混物；或
2. 式I化合物和霜脲氰可以按本文中定义的重量比一起配制。

本发明杀菌组合物包含有效量的如上定义的作为活性成分的式I化合物与霜脲氰的混合物和至少一种表面活性剂、固体稀释剂或液体稀释剂。本发明组合物通常是以带有包含液体或固体稀释剂和/或表面活性剂的制剂使用，其中制剂与活性成分的物理性质、施用的方式和环境因素如土壤类型、湿度和温度相适合。有用的制剂包括液体如溶液(包括可乳化的浓缩物)、悬浮剂、乳剂(包括微乳剂和/或悬乳剂)等，它们任选可以增稠至成凝胶。有用的制剂还包括固体如粉剂、粉末剂、颗粒剂、丸剂、片剂、膜剂等，它们可以是水分散性的(“可湿性”)或是水溶性的。活性成分可以是(微)胶囊化和进一步形成悬浮或固体剂型制剂；此外，活性成分的整个制剂可以胶囊化(或“再包涂”)。胶囊封装可以控制或缓释活性成分。可喷雾制剂可以填充在适合的介质中，并可以用每公顷一至几百升的喷雾体积使用。高强度的组合物主要是用作另外制剂的中间体。

制剂典型地含有大致下列范围的有效量的活性成分、稀释剂和表面活性剂，最后加至按重量计100%。

	重量百分率		
	活性成分	稀释剂	表面活性剂
水分散和水溶性颗粒剂、片剂和粉末	<u>5-90</u>	<u>0-94</u>	<u>1-15</u>
悬浮剂、乳剂、溶液	<u>5-50</u>	<u>40-95</u>	<u>0-15</u>
(包括可乳化的浓缩物)			
粉剂	<u>1-25</u>	<u>70-99</u>	<u>0-5</u>
颗粒剂和丸剂	<u>0.01-99</u>	<u>5-99.99</u>	<u>0-15</u>
高强度组合物	<u>90-99</u>	<u>0-10</u>	<u>0-2</u>

典型的固体稀释剂描述于Watkins等人的《杀虫剂粉剂稀释剂和载体手册》(Handbook of insecticide Dust Diluents and Carriers), 第二版, Dorland Books, Caldwell, New Jersey。典型的液体稀释剂描述于下列文献中: Marsden的《溶剂指南》(Solvents Guide), 第二版, Interscience, New York, 1950。《McCutcheon洗涤剂 and 乳化剂年鉴》(McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual), Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, 以及Sisely和Wood的《表面活性剂百科全书》(Encyclopedia of Surface Active Agents), Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964列出了表面活性剂及推荐的使用。所有的制剂可以含有少量的添加剂, 以降低泡沫、结块、腐蚀、微生物生长等, 或可以含有增稠剂以增加粘度。

表面活性剂包括例如聚乙氧基化的醇、聚乙氧基化的烷基苯酚、聚乙氧基化的脱水山梨醇脂肪酸酯、二烷基磺酰琥珀酸盐、烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、有机硅烷、N,N-二烷基牛磺酸盐、木素磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、聚羧酸酯和聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌合共聚物。固体稀释剂包括例如陶土类如膨润土、蒙脱石、硅镁土和高岭土, 淀粉、糖、二氧化硅、滑石、方解石、尿素、碳酸钙、碳酸钠和碳酸氢钠和硫酸钠。液体稀释剂包括例如水、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-烷基吡咯烷酮、乙二醇、聚丙二醇、石蜡、烷基苯、烷基萘、橄榄油、蓖麻油、亚麻油、桐油、芝麻油、玉米油、花生油、棉籽油、豆油、菜籽油和椰子油、脂肪酸酯, 酮类如环己酮、2-庚酮、异佛尔酮和4-羟基-4-甲基-2-戊酮, 和醇类如甲醇、环

己醇、癸醇和四氢糠醇。

溶液包括可乳化的浓缩物可以通过简单地混合各种成分而制备。粉剂和粉末剂可以通过在锤磨或气流粉碎机中掺合和通常是研磨来制备。悬浮剂通常是通过湿磨来制备；参见例如US. 3,060,084。颗粒剂和丸剂可以通过将活性材料喷雾到预成形的颗粒载体或通过附聚技术来制备。参见Browning,“附聚”(“Agglomeration”),《化学工程学》(Chemical Engineering), 1967年12月4日, 第147-148页,《Perry化学工程师手册》(Perry's Chemical Engineer's Handbook), 第4版, McGraw-Hill, New York, 1963, 第8-57页及其下文, 和WO 91/13546。丸剂可以如U.S. 4,172,714中所描述的方法制备。水可分散颗粒剂和水溶性颗粒剂可以如同U.S. 4,144,050、U.S. 3,920,442和DE 3,246,493中所教授的方法制备。片剂可以如同U.S. 5,180,587、U.S. 5,232,701和U.S. 5,208,030中所教授的方法制备。膜剂可以如同GB 2,095,558和U.S. 3,299,566中所教授的方法制备。

关于制剂方面的其它知识参见U.S. 3,235,361的第6栏第16行至第7栏第19行和实施例10-41；U.S. 3,309,192的第5栏第43行至第7栏第62行和实施例8、12、15、39、41、52、53、58、132、138-140、162-164、166、167和169-182；U.S. 2,891,855的第3栏第66行至第5栏第17行和实施例1-4；Klingman的《杂草防治学》(Weed Control as a Science), John Wiley and sons, Inc., New York, 1961, 第81-96页；和Hance等人的《杂草防治手册》(Weed Control Handbook), 第8版, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989。

在下列实施例中, 所有的百分率是按重量计, 且所有的制剂是以常规的方式制备的。

25

实施例A

可湿性粉剂

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮	27.9%
霜脲氰	37.1%
十二烷基苯酚聚乙二醇醚	2.0%
木素磺酸钠	4.0%
硅铝酸钠	6.0%
蒙脱石(煅烧过)	23.0%

实施例B

颗粒剂

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮	5.0%
霜脍氰	5.0%
硅镁土颗粒(低挥发材料, 0.71/0.30mm; 美式筛25-50目	90.0%

5

实施例C

挤出型丸剂

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮	10.7%
霜脍氰	14.3%
无水硫酸钠	10.0%
粗木素磺酸钙	5.0%
烷基萘磺酸钠	1.0%
钙/镁膨润土	59.0%

实施例D

可乳化的浓缩物

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮	10.0%
霜脍氰	10.0%
油溶磺酸盐和聚氧乙烯醚的掺合物	10.0%
异佛尔酮	70.0%

- 10 本发明组合物用作植物病害防治剂。本发明还包含防治由真菌植物病原菌引起的植物病害的方法，所述的方法包含：向意欲保护的植物或其部分，或向意欲保护的植物种子或幼苗，施用有效量的式I化合物与霜脍氰的杀菌组合物。此外，只含有式I化合物或霜脍氰的组分之一的杀菌组合物可以紧接着另一组分的施用后施用。再则，式I化合物的不同组合物和霜脍氰的组合物可以在施用前，组合成物理混合物例如桶混物和同时施用。在任一种情况下，式I化合物与霜脍氰是希望以
- 15 提供防治真菌病害有效的量施用，该有效量所提供的防治效果大于由

式I化合物和霜脲氰单独施用所提供的真菌病害防治的相加效果。本发明组合物提供对担子菌纲、子囊菌纲、半知菌类和特别是卵菌纲的广谱的真菌植物病原菌引起的病害的防治。它们在防治广谱的植物病害中有效，植物病害特别是观赏植物、蔬菜、大田、禾谷类和果树，特别是是马铃薯、蕃茄和葡萄的叶面病原菌。这些病原菌包括：葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*)、蔓延疫霉(*Phytophthora infestans*)、烟草霜霉(*Peronospora tabacina*)、古巴假霜霉(*Pseudoperonospora cubensis*)、瓜果腐霉(*Pythium aphanidermatum*)、甘蓝黑斑病链格孢菌(*Alternaria brassicae*)、颖枯壳针孢(*Septoria nodorum*)、小麦壳针孢(*Septoria tritici*)、*Cercosporidium personatum*、花生尾孢(*Cercospora arachidicola*)、麦类眼斑病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、蒺藜尾孢(*Cercospora beticola*)、灰色葡萄孢(*Botrytis cinerea*)、产果念珠霉(*Monilinia fructicola*)、稻梨孢菌(*Pyricularia oryzae*)、苹果白粉病柄球菌(*Podosphaera leucotricha*)、苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*)、禾白粉菌(*Erysiphe graminis*)、葡萄白粉病钩丝壳霉(*Uncinula necator*)、隐匿柄锈菌(*Puccinia recondita*)、禾柄锈菌(*Puccinia graminis*)、驼锈孢菌(*Hemileia vastatrix*)、条形柄锈菌(*Puccinia striiformis*)、落花生柄锈菌(*Puccinia arachidis*)、茄属丝核菌(*Rhizoctonia solani*)、苍耳单丝壳菌(*Sphaerotheca fuliginea*)、尖孢镰孢(*Fusarium oxysporum*)、大丽轮枝孢(*Verticillium dahliae*)、瓜果腐霉(*Pythium aphanidermatum*)、大雄疫霉(*Phytophthora megasperma*)、油菜核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)、整齐小核菌(*Sclerotium rolfsii*)、蓼白粉菌(*Erysiphe polygoni*)、圆核腔菌(*Pyrenophora teres*)、*Gaeumannomyces graminis*、大麦云纹病菌(*Rhynchosporium secalis*)、玫瑰色镰孢(*Fusarium roseum*)、莴苣盘梗霉(*Bremia lactucae*)和其它相近于这些病原菌的属和种类。要强调的是，它们用于防治蔓延疫霉，它是涉及各种真菌病害(例如马铃薯晚疫病和蕃茄晚疫病)的病原菌。同样要强调的是，它们用于防治葡萄生单轴霉，它是涉及这样的真菌病害如葡萄霜霉病的病原菌。

30 本发明化合物也可以与一或多种其它的杀虫剂、杀菌剂、杀线虫剂、杀细菌剂、杀螨剂、化学信息物质、驱避剂、引诱剂、外激素、取食刺激剂或其它生物活性物质混合，构成多组分农药，该农药可以

给出更广谱的农业保护。本发明可以与之一同配制的农业保护剂的实例是：杀虫剂如齐墩螨素、乙酰甲胺磷、谷硫磷、联苯菊酯、噻嗪酮、克百威、毒死蜱、甲基毒死蜱、氟氯氰菊酯、乙体-氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、杀螨隆、地亚农、除虫脲、乐果、高氰戊菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、锐劲特(**fipronil**)、氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、地虫硫磷、吡虫啉、异丙胺磷、马拉硫磷、蜗牛敌、甲胺磷、甲噻硫磷、灭多威、烯虫酯、甲氧滴滴涕、久效磷、草膦威、对硫磷、甲基对硫磷、氯菊酯、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、抗蚜威、丙溴磷、鱼藤酮、甲丙硫磷、**tebufenozide**、七氟菊酯、特丁甲拌磷、杀虫畏、硫双灭多威、四溴菊酯、敌百虫和杀虫隆；杀菌剂如**azoxystrobin** (ICIA 5540)、苯菌灵、灭瘟素、波尔多混合物(三碱基硫酸铜)、糠菌唑、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、地茂散、百菌清、碱式氯化铜、铜盐、环唑醇、**cyprodinil**(CGA 219417)、啞菌清、氯硝胺、噁醚唑、烯酰吗啉、烯唑醇、甲基烯唑醇、十二烷胍、克菌散、环氧唑(**epoxyconazole BAS 480F**)、双氯苯嘧啶、苯氰唑、拌种咯、苯锈啉、丁苯吗啉、**fluquinconazole**、氟哇唑、氟酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、呋霜灵、己唑醇、**ipconazole**、异稻瘟净、异菌脲、稻瘟灵、春日霉素、**kersoxim-methyl**(BAS 490F)、代森锰锌、代森锰、灭锈胺、甲霜灵、**metconazole**、噻菌胺、**neo-asozin**(甲基肿酸铁)、噁酰胺、戊菌唑、戊菌隆、烯丙异噻唑、咪鲜安、丙环唑、啞斑脲、咯嗪酮、硫磺、戊唑醇、氟醚唑、噻菌灵、甲基托布津、福美双、三唑酮、三唑醇、三环唑、**triticonazole**、烯效唑、稻纹散和乙烯菌核利；杀线虫剂如氧涕灭威和虫胺磷；杀细菌剂如链霉素；杀螨剂如双虫脒、灭螨猛、乙酯杀螨醇、三环锡、三氯杀螨醇、遍地克、啞螨醚、杀螨锡、分扑菊酯、甲氰菊酯、噻螨酮、克螨特、啞螨酮和**tebufenpyrad**；和生物制剂如苏云金杆菌、苏云金杆菌 δ 内毒素、杆状病毒、和昆虫病原细菌、病毒和真菌。

在某些情况下，与具有相同防治谱但作用方式不同的其它杀菌剂的组合，会对抗性治理特别有利。

为了更好地防治由真菌植物病原菌(例如，较低使用量或更广谱地防治植物病原菌)或更好地进行抗性治理，优选的是使用本发明组合物与选自下列组的杀菌剂的混合物：**azoxystrobin**(ICIA5504)、铜盐(包括

波尔多混合物和碱式氯化铜)、乙磷铝、Kresoxim-methyl(BAS 490F)、甲霜灵、嘧霜灵和代森锰锌,而乙磷铝和铜盐是最有用的。特别优选的本发明的二种杀菌剂(化合物I是指式I化合物)与另一种杀菌剂的混合物选自: azoxystrobin(ICI A5504)和霜脲氰与化合物I的混合物;铜盐和霜脲氰与化合物I的混合物;乙磷铝和霜脲氰与化合物I的混合物; kresoxim-methyl(BAS 490F)和霜脲氰与化合物I的混合物;甲霜灵和霜脲氰与化合物I的混合物;嘧霜灵和霜脲氰与化合物I的混合物;和代森锰锌和霜脲氰与化合物I的混合物。

植物病害的防治通常是通过将有效量的本发明组合物在感染前或后,施用于意欲保护的植物部分如根、茎、叶、果实、种子、块茎或球茎,或施用于意欲保护的植物生长着的介质(土壤或砂)来完成。本发明组合物也可以施用于种子,以保护种子和幼苗。

本发明组合物的施用量可以受多种环境因素的影响,且应当根据实际条件来确定。当用小于1克/公顷至5,000克/公顷的合计活性成分的量处理时,叶片通常可以得到保护。合计活性成分定义为活性成分的总的合并重量。当每公斤种子用0.1克至10克合计活性成分的量处理时,种子和幼苗通常可以得到保护。本发明组合物的优选叶面施用是施用含有作为活性成分的1至400克/公顷的式I化合物和4至240克/公顷的霜脲氰的组合物。

下列实施例说明本发明组合物和方法,并提供式I化合物与霜脲氰在防治由蔓延疫霉引起的马铃薯和蕃茄晚疫病和葡萄生单轴霉引起的葡萄霜霉病上存在增效的实验证据。但是,这些组合物提供的病原防治保护不限于这些种类。然而,在下列实施例中证实的增效作用并非在所有条件下(例如大雨或冲刷)或对所有植物病害都能观察到。

25 实施例1

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)的制备

将14.3克2-(4-苯氧基苯基)乳酸乙酯(34克含有14.3克2-(4-苯氧基苯基)乳酸乙酯与19.7克二苯基醚的混合物)、9.7克1,1'-羰基二咪唑和100毫升二氯甲烷的混合物在25℃下搅拌19小时。加入水(0.30毫升),并将混合物搅拌15小时。之后,加入5毫升乙酸和7.4克苯肼。在25℃下搅拌24小时后,加入100毫升水。pH用盐酸调低至2,并去除水层。在用50毫升水洗涤二氯甲烷层后,真空挥发掉溶剂。将油样残留物与150毫升

己烷和15毫升乙酸乙酯混合，加热至65℃，冷却至20℃，之后过滤。将固体用100毫升的20毫升乙酸乙酯与80毫升己烷的混合物洗涤，之后干燥。获得标题产物(15.2克)，熔点137-139℃。

实施例2

5 5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜
脲氰的增效组合

试验组合物如下制备：向**182.5**毫克的含有化合物**I**的**20%**微乳剂(**36.5**毫克活性成分)中加入**32**毫升蒸馏水，制备化合物**I**的母液。化合物**I**的**20%**微乳剂通过将**20%**的化合物**I**、**40%**的N-甲基吡咯烷酮和**40%**的**Microstep H303**(所有的百分率为重量百分率)混合而制备。**Microstep H303**是可以由美国伊利诺斯州的**Stepan Co.**购得的乳化剂混合物。霜脲氰使用的商品化的**Curzate[®] 50%**可湿性粉剂(**WP**)制剂。通过将**32**毫升蒸馏水加入到**73**毫升可湿性粉剂制剂(**36.5**毫克活性成分)中，制备出母液。之后将二种母液用蒸馏水稀释，并通过喷雾施用。制备下列稀释液来实现施用量：

	施用量(克 ai/ha) ⁽¹⁾	母液(毫升)	蒸馏水(毫升)
	8	0.5	59.5
	35	2	58
	70	4	56
20	140	8	52
	280	16	44

(1) 克活性成分/公顷。

施用单个活性成分时，喷雾总体积等于母液体积加上为获得所需的用量而加入的蒸馏水的体积。同时施用化合物I与霜脲氰时，将含有化合物I或霜脲氰的适当地稀释的母液合并，之后喷雾施用。

将由组织培养生长出的马铃薯(*Solanum tuberosum* ‘Superior’)移植入4英寸(10.16厘米)的盆中,并保持于温室中。移植五至六周后,选择出均一的6-8英寸高(15.24-20.32厘米)的植株。将植物用霜脲氰单独以8、35和140克ai/公顷的用量喷雾,或用化合物I单独以8、35和140克ai/公顷的用量喷雾,或用霜脲氰与化合物I的组合以所有的用量组合喷雾。喷雾后,将植株保持在温室中6天。之后将植物用蔓延疫霉游动孢子的去离子水气雾悬浮液(2×10^4 游动孢子/毫升)接种。之后紧接着将

- 植株放置于增湿室(>98%相对湿度)中24小时，以提供之后感病所需的环境条件，接着在光照生长室中过渡24小时，再将植株放回温室中。接种后6天评价病害发生情况，根据记录在基部四片完全展开的真叶上带典型蔓延疫霉病斑的叶面积百分率。每项试验的每个处理重复3次。
- 5 病害防治的平均百分率概述于表1中。其中防治水平大于简单加合的试验由星号标出。

表1
化合物I/霜脲氰组合对马铃薯晚疫病的增效作用
病害防治百分率

10	化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	实验值 ⁽²⁾			预期值 ⁽³⁾		
			试验1	试验2	平均	试验1	试验2	平均
	霜脲氰	8	0	20	10	-	-	-
	霜脲氰	35	0	25	12.5	-	-	-
	霜脲氰	140	41	51	46	-	-	-
	化合物 I	8	69	77	73	-	-	-
	化合物 I	35	87	98	92.5	-	-	-
	化合物 I	140	90	98	94	-	-	-
	霜脲氰+I	8+8	*77	*95	*86	69	82	76
	霜脲氰+I	8+35	*98	98	*98	87	98	93
	霜脲氰+I	8+140	*95	*99	*97	90	98	95
	霜脲氰+I	35+8	*75	74	74.5	69	83	76
	霜脲氰+I	35+35	*91	98	*94.5	87	99	93
	霜脲氰+I	35+140	*98	*100	*99	90	99	95
	霜脲氰+I	140+8	*95	86	*90.5	82	89	85
	霜脲氰+I	140+35	*98	*100	*99	92	99	96
	霜脲氰+I	140+140	*98	98	*98	94	99	97

- (1) 克活性成分/公顷。
- (2) 观察到的防治效果。
- (3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。

15

实施例3

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜

脲氰的增效组合

试验组合物如下制备：如实施例2所描述的，由1825毫克的含有化合物I的2%可乳化的浓缩物(EC)(36.5毫克活性成分)，制备出化合物I的母液。化合物I的2%EC通过将25.51克化合物I溶解于37.5克 Atlox® 3453、37.5克 Atlox® 3404、62.5克正丁醇和1112.5克乙酰苯的溶剂混合物而制备。Atlox® 3453和 Atlox® 3494可由ICI Americas, Inc. (New Murphy Road和Concord Pike, Wilmington, Delaware19807) 购得。使用的霜脲氰母液类似于实施例2中的描述，由Curzate® 的50%可湿性粉剂(WP)制剂制备。之后如实施例2所描述的，将母液用蒸馏水稀释，以实现70克 ai/公顷、140克 ai/公顷和280克 ai/公顷的施用量。之后将这些稀释液按照描述于实施例2中的程序喷雾，施用于试验植株。

上面制备的组合物如下试验。试验条件与实施例2中描述的相同，除了(i)霜脲氰的试验用量是70和140克 ai/公顷，(ii)化合物I的试验用量是140克和280克 ai/公顷，且(iii)喷雾后，将植株保持在温室中2天，且之后接种。病害防治的平均百分率概述于表2中。其中防治水平大于简单加合的试验由星号标出。

表2
化合物I/霜脲氰组合对马铃薯晚疫病的增效作用

		病害防治百分率		
20	化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	实验值 ⁽²⁾	预期值 ⁽³⁾
	霜脲氰	70	14	-
	霜脲氰	140	56	-
	化合物 I	140	62	-
	化合物 I	280	71	-
	霜脲氰+I	70+140	*81	67
	霜脲氰+I	70+280	*89	83
	霜脲氰+I	140+140	*77	75
	霜脲氰+I	140+280	*91	87

(1) 克活性成分/公顷。
(2) 观察到的防治效果。
(3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。

实施例4

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜脲氰的增效组合

用描述于实施例3中的程序制备化合物I的2%EC。化合物I和霜脲
5 氰的母液和稀释液用描述于实施例3中的程序制备。之后将这些稀释液按照描述于实施例2中的程序喷雾，施用于试验植株。

将由组织培养生长出的马铃薯(*Solanum tuberosum* ‘Superior’)移植入4英寸(10.16厘米)的盆中，并保持于温室中。移植五至六周后，选择出均一的6-8英寸高(15.24-20.32厘米)的植株。将植物用霜脲氰单独以70和140克ai/公顷的用量喷雾，或用化合物I单独以140和280克ai/公顷的用量喷雾，或用霜脲氰与化合物I的组合以所有的用量组合喷雾。喷雾后，将植株保持在温室中6天。之后将植物用蔓延疫霉游动孢子的去离子水气雾悬浮液(2×10^4 游动孢子/毫升)接种。之后紧接着将植株放置于增湿室(>98%相对湿度)中24小时，以提供之后感病所需的环境条件。在增湿期之后，将植株用前次施用的相同处理作第二次喷雾。干燥后，让植株在光照生长室中过渡24小时，再将植株放回温室中。接种后6天评价病害发生情况，通过记录在基部四片完全展开的真叶上带典型蔓延疫霉病斑的叶面积百分率。每项试验的每个处理重复3次。病害防治的平均百分率概述于表3中。其中防治水平大于简单加合
15 的试验由星号标出。
20

表3

化合物I/霜脲氰组合对马铃薯晚疫病的增效作用

病害防治百分率			
化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	实验值 ⁽²⁾	预期值 ⁽³⁾
霜脲氰	70	65	-
霜脲氰	140	91	-
化合物 I	140	62	-
化合物 I	280	80	-
霜脲氰+I	70+140	*92	86
霜脲氰+I	70+280	*99	93
霜脲氰+I	140+140	*99	96
霜脲氰+I	140+280	*100	98

- (1) 克活性成分/公顷。
- (2) 观察到的防治效果。
- (3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。

5

实施例5

5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜脲氰的增效组合

此试验使用化合物I和霜脲氰的组合物来进行，所述的组合物是通过将各化合物溶解于丙酮中，之后用含有非离子表面活性剂的水稀释各溶液，给出最终母液，此母液由溶于含有按体积计0.02%的非离子表面活性剂的1:1的丙酮:水中的活性成分组成。相似于实施例2中描述的方式，制备稀释液。之后将这些稀释液按照实施例2中描述的程序喷雾，施用于试验植株。

喷雾后，将植株放回到温室中。喷雾后第1天，将植株移至增湿室中(>98%相对湿度)中8小时，于此时，将之置于光照的生长室(20℃)中16小时。此循环在喷雾后第2天重复一次。喷雾后第3天，将植物放回到温室中，并保持3天，直到接种。

之后将植物用蔓延疫霉游动孢子的去离子水气雾悬浮液(2×10^4 游动孢子/毫升)接种。紧接着将植株放置于增湿室(>98%相对湿度)中24小时，以提供之后感病所需的环境条件，让植株在光照生长室中过渡24小时，再将植株放回温室中。接种后6天评价病害发生情况，根据记录在基部四片完全展开的真叶上带典型蔓延疫霉病斑的叶面积百分率。每项试验的每个处理重复五次。该试验重复二次而且概述于表4中的病害防治的平均百分率是二次试验的平均值。其中防治水平大于简单加合的试验由星号标出。

30

表4
化合物I/霜脲氰组合对马铃薯晚疫病的增效作用

化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	病害防治百分率	
		实验值 ⁽²⁾	预期值 ⁽³⁾
霜脲氰	100	38	...
霜脲氰	250	47	...
霜脲氰	625	41	...
化合物 I	15	59	...
化合物 I	30	66	...
化合物 I	60	91	...
化合物 I	120	94	...
霜脲氰+I	100+ 15	48	75
霜脲氰+I	100+ 30	*80	79
霜脲氰+I	100+ 60	*98	94
霜脲氰+I	100+ 120	96	96
霜脲氰+I	250+ 15	45	78
霜脲氰+I	250+ 30	*84	82
霜脲氰+I	250+ 60	*97	95
霜脲氰+I	250+ 120	95	97
霜脲氰+I	625+ 15	68	76
霜脲氰+I	625+ 30	*96	80
霜脲氰+I	625+ 60	*100	95
霜脲氰+I	625+ 120	*99	96

5

- (1) 克活性成分/公顷。
- (2) 观察到的防治效果。
- (3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。

实施例6

10 5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜脲氰的增效组合

此试验使用化合物I和霜脲氰的组合物来进行，所述的组合物是通过将各化合物溶解于丙酮中，之后用含有非离子表面活性剂的水稀释

各溶液，给出最终母液，此母液由溶于含有按体积计**0.02%**的非离子表面活性剂的**1:1**的丙酮:水中的活性成分组成。相似于实施例**2**中描述的方式，制备稀释液。之后将这些稀释液按照实施例**2**中描述的程序喷雾，施用于试验植株。

- 5 将葡萄秧(*Vitis vinifera* ‘Chardonnay’)种于**2英寸(5厘米)**的方塑料盆中，并保持于**27℃**下生长室中**16小时**光照期。当植株大约**2-4英寸(5-10厘米)**高时，选择出均一的植株作试验。将植株用霜脲氰单独以**7.8、31.3、125和500克ai/公顷**的用量喷雾，或用化合物**I**单独以**0.31、1.25、5和20克ai/公顷**的用量喷雾，或用霜脲氰与化合物**I**的组合以所有的用量组合喷雾。喷雾后，将植物放回到生长室中。喷雾后第**1**天，将植株移至增湿室中(**>98%相对湿度**)中**16小时**，于此时，将之放回到生长室中**8小时**。此循环在喷雾后第**2、4和5**天进行重复。喷雾后第**6**天，将植物放回到生长室中，并保持**1**天，直到接种。将植物用葡萄生单轴霉游动孢子的去离子水气雾悬浮液(**2.5×10^4 游动孢子/毫升**)接种。之后紧接着将植株放置于增湿室中**24小时**，以提供之后感病所需的环境条件。
- 10 接着把植物放回生长室中**6**天，于此时将之放回增湿室中**24小时**以引发孢子形成。通过记录各株植株在基部三片完全展开的真叶上带典型葡萄单轴霉病斑和孢子形成的叶面积百分率评价病害严重程度。每项试验的每个处理重复五次。病害防治的平均百分率[$((\text{对照的染病}\%) - (\text{处理的染病}\%))/(\text{对照的染病}\%) \times 100$]概述于表**5**中。其中防治水平大于简单加合的试验由星号标出。
- 15
- 20

表5
化合物I/霜脍氰组合对葡萄霜霉病的增效作用

化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	实验值 ⁽²⁾	预期值 ⁽³⁾
霜脍氰	7.8	2	...
霜脍氰	31.3	3	...
霜脍氰	125	28	...
霜脍氰	500	99	...
化合物 I	0.31	20	...
化合物 I	1.25	18	...
化合物 I	5	71	...
化合物 I	20	99	...
霜脍氰+I	7.8+0.31	4	22
霜脍氰+I	7.8+1.25	15	20
霜脍氰+I	7.8+5	*77	72
霜脍氰+I	7.8+20	99	99
霜脍氰+I	31.3+0.31	2	22
霜脍氰+I	31.3+1.25	16	20
霜脍氰+I	31.3+5	64	72
霜脍氰+I	31.3+20	98	99
霜脍氰+I	125+0.31	34	47
霜脍氰+I	125+1.25	*87	41
霜脍氰+I	125+5	*96	79
霜脍氰+I	125+20	99	99
霜脍氰+I	500+0.31	*100	99
霜脍氰+I	500+1.25	100	100
霜脍氰+I	500+5	100	100
霜脍氰+I	500+20	99	100

5

(1) 克活性成分/公顷。

(2) 观察到的实际防治效果，两个独立的试验的平均值。

(3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。

实施例7

**5-甲基-5-(4-苯氧基苯基)-3-苯基氨基-2,4-噁唑烷二酮(化合物I)与霜
脲氰的增效组合**

试验组合物如下制备：一份含有化合物I的200克/升悬浮剂浓缩物(20%SC)用2000份蒸馏水稀释，形成化合物I的100ppm试验溶液。化合物I的200克/升悬浮剂浓缩物由如下物质制备：化合物I(204.08克，98%)、Supermontaline SLT 70(4.00克)、单丙二醇(50.00克)、Rhodorsil 454(2.00克)、乙酸(33.67克，80%)、乙酸钠三水合物(62.00克)、Bronopol(1.00克)、Attagel 50(10.00克)、水(509.25克)、Emcol[®] 4100(50.00克)、Culminal MHPC50 (1.00克)和Atplus 469(200.00克)。

10 制备上述悬浮剂浓缩物时，通过将化合物I、Supermontaline SLT70、单丙二醇、Rhodorsil 454的一半、乙酸、乙酸钠三水合物、Bronopol、Attagel 50、大部分水、Emcol 4100、Culminal MHPC50和Atplus 469(为由部分水制备的5%水溶液)在混合下合并，制成淤浆，将此淤浆搅拌一小时，之后用Dynomill湿研磨；研磨室用直径大小为0.5-0.75毫米的玻璃珠装填85-87%(体积)，将磨盘的圆周速度调节到14m/s，将淤浆以40毫升/分钟的速率加料于磨中，且需要二次操作，以获得所需的粒径(平均粒径小于1微米)；剩下的一半Rhodorsil 454、Atplus 469和余下的水在搅拌下依次加入，并将悬浮液搅拌半小时。

15 霜脲氰使用商品化的Curzate[®] 50%可湿性粉剂(WP)制剂。一份霜脲氰的50%WP用5000份蒸馏水稀释，形成100ppm的霜脲氰试验液。一份含有化合物I与霜脲氰的100克/升+100克/升悬浮剂浓缩物(10%+10%SC)用1000份和2000份蒸馏水稀释，分别形成100+100ppm和50+50ppm的化合物I和霜脲氰试验液。化合物I与霜脲氰的100克/升+100克/升悬浮剂浓缩物(10%+10%SC)由如下物质制备：化合物

20 I(102.04克，98%)、霜脲氰(104.17，96%)、Supermontaline SLT 70(2.00克)、单丙二醇(50.00克)、Rhodorsil 454(2.00克)、乙酸(26.73克，80%)、乙酸钠三水合物(16.37克)、Bronopol(1.00克)、Attagel 50(2.50克)、Reax 85(25.00克)、Morwet D425(12.5克)、Aerosil 200(2.50克)、Kelzan[®] S(0.10克)、Brij 78(200.00克)和水(552.66克)。

25 制备上述悬浮剂浓缩物时，通过加入大部分化合物I并加热至60℃；在混合下加入Brij 78、乙酸和乙酸钠三水合物，直到Brij 78完全溶解；在混合下加入Supermontaline SLT70、单丙二醇、一半量的

30

Rhodorsil 454、Bronopol、Attagel 50、Reax 85、Morwet D425、Aerosil 200、余下的化合物I和霜脲氰，制成淤浆，与之同时将此淤浆冷却至室温；此淤浆搅拌一小时，之后用**Dynomill**湿研磨；研磨室用直径大小为**0.5-0.75**毫米的玻璃珠装填**85-87%**(体积)，将磨盘的圆周速度调节到**14m/s**，将淤浆以**40**毫升/分钟的速率加料于磨中，且需要二次操作，以获得所需的粒径(平均粒径小于**1**微米)；在搅拌下，将剩下的一半**Rhodorsil 454**和**Kelzan S**(为**2%**的水溶液，用余下的水制成)加入研磨的淤浆中，并将悬浮液搅拌半小时。

将蕃茄(品种**Houryu**)种植于温室中。试验重复五次(一株一盆为一次重复)。试验液以**100**毫升/盆的量施用(相当于**3000**升/公顷；**100ppm**和**50ppm**试验液分别提供相当于**300**克/公顷和**150**克/公顷的施用量)。第二天，将植株用引起蕃茄晚疫病的蔓延疫霉的游动孢子悬浮液喷雾。此接种用小喷雾器进行，以使接种物沉积在每株的八片叶子上。在接种后，将盆保持在**23℃**和**100%**相对湿度下的光照培养室中二天。第二天，通过记录带有晚疫病病斑的叶面积百分数来评价每株所有八片接种的叶。病害防治的平均百分率概述于表**6**中。

其中防治水平大于简单加合的试验由星号标出。

表6
化合物I/霜脲氰组合对蕃茄晚疫病的增效作用

		病害防治百分率	
化合物	用量 g ai/ha ⁽¹⁾	实验值 ⁽²⁾	预期值 ⁽³⁾
霜脲氰 (50%WP)	300	93	...
化合物 I (20%SC)	300	74	...
霜脲氰+I (10%+10%SC)	300+300	*100	98
霜脲氰+I (10%+10%SC)	150+150	*100 ⁽⁴⁾	...

(1) 克活性成分/公顷。
(2) 观察到的实际防治效果，两个独立的试验的平均值。
(3) 由Colby公式计算出的预期防治效果。
(4) 总量为**300**克ai/公顷的**1：1**组合物，提供比任何一个单独的化合物**300**克ai/公顷高的防治效果