〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1037067A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89100188.3

[51] Int.Cl⁴
A01N 57/10

〔43〕公开日 1989年11月15日

[22]申请日 89.1.13

[30]优先权

[32]88.1.14 [33]HU [31]129/88

[32]88.10.27 [33]HU [31]129/88

[71]申请人 匈牙利北方化学工厂

地址 匈牙利绍约巴伯尼

[72]发明人 卡罗里·巴劳赫 马塔·巴沙 劳沙·蒿斯 索尔拉·道姆贝 爱尔赛比特·格里嘎 马格道尔纳·麦格亚 伊斯特万·耐给 约赛夫·耐给 给恩给沃·兹给乌拉·沃劳斯 帕马里斯萨卡·萨博 卡罗里·帕兹道 给乌拉·他波 爱兹特·乌尔金

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 吴大建

说明书页数: 79 附图页数:

[54]发明名称 含两种或三种活性成分的协同杀菌和杀螨组合物

[57]摘要

本发明涉及以比例 10:1-1:10 和 20:1:1-1:10:10 含两种或三种活性成分的协同杀菌和杀螨组合物，活性成分选自 N-(亚)烷基-N-(0,0-双取代-硫代磷酰)-N',N'-取代甘氨酰胺衍生物,Triforine,Carbendazim,铜-氧-quinolate,cyclohe-ximide,Mancnzeb,苯并咪唑衍生物,苯其酰胺衍生物 F-849,Folpet,Catofol,Iprodione 或 S-39475.

权 利 要 求 书

1．协同杀菌和杀螨组合物，其中含两种或三种活性成分，比例分别为10：1—1：10和20：1：1—1：10：10，选自式（I）的N—（亚）烷基—N—（O，O—双取代硫代磷酰）N′，N′—双取代甘氨酰胺，其中

R_1 和R_2 相同，为必要时由一个或两个卤原子或1—3碳烷氧基取代的1—4碳烷基，3—6碳环烷基，2—6碳烯基或必要时由卤原子取代的苯基，

R_3 为1—6碳烷基，2—6碳烯基或其两个烷基部分均含1—3碳的烷氧碳基，

R_4 和R_5 相同，为1—4碳烷基，2—6碳烯基，或

R_4 和R_5 不同，为氢，1—6碳烷基，2—6碳烯基，3—6碳环烷基，苯基，苄基，由一个或两个1—3碳烷基或卤原子和／或三卤甲基取代的苯基，其两个烷基部分均含1—3碳的烷氧烷基，式—（CH_2）n—R_6 的基团，其中n为0—3，而R_6 为 2，4—三唑基，3—呋喃基，2—呋喃基，2—噻吩基，吡咯烷基，吡喃基，吡啶基，2—咪唑基，2—咪唑—4—基，噁唑基，噻二唑基，哌啶基，吗啉基，吡丙啶基，硫代戊环基，1，3—二氧戊环基或

R_4 和R_5 一起与相邻氮原子形成六亚甲基亚氨基，

和Trifoline和／或铜—氧—quinolate或cycloheximide或Mancozeb和／或式（II）的苯并咪唑衍生物，其中

R_7 为必要时由一个或多个卤原子取代的1－6碳烷基，必要时由甲氧羰基取代的氨基，氰基，或 CS－NH－R′ 的基团，其中 R′ 为氢原子，1－4碳烷基，2－4碳烯基，炔基，烷氧羰基，环烷基，芳基或酰基，而且 R_7 还可为4－6园杂环基，其中包括1－3个选自氧和／或硫和／或氮的杂原子。

R_8 为氢，－CO－NH－C_4H_9，－CO－NH－$(CH_2)_5$－CN，苯甲酰氧基或式 SO_2－R″ 的基团，其中 R″ 为由一个或多个卤原子取代的1－4碳烷基，环烷基，必要时由一个或两个烷基取代的氨基，或4－6园杂环基，其中含1～3个选自氧和／或硫和／或氮的杂原子。

R_9，R_{10}，R_{11} 和 R_{12} 相互独立地代表氢原子，卤原子，1－4碳烷基，2－4碳烯基，2－4碳炔基，每一个均可在必要时由一个或多个卤原子取代，烷氧基，烯氧基，炔氧基，烷硫基，烯硫基，炔硫基，烷氧羰基或酰基，每一个最多含6碳，芳基，硝基，氰基，异氰酰，硫氰酰，异硫氰酰，氨基，氨磺酰，芳氧基，烷基－SO_n，芳基－SO_n－，其中n为0－2，

和／或式（III）的苯基酰胺衍生物，其中

X为氢原子，烷氧羰基－烷基，其两个烷基部分含1－3碳，四氢－2－氧－3－呋喃基，2－氧－3－噁唑烷基，3－甲基－4，5－异噁唑－二醇－亚氨基，

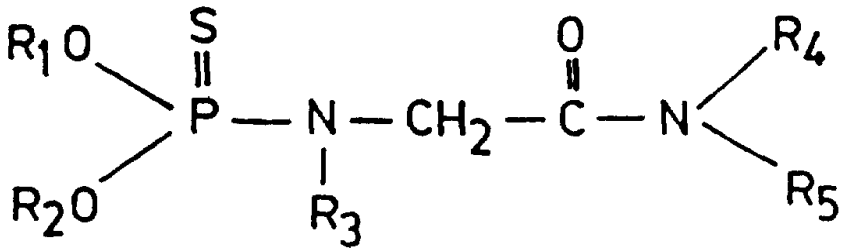
Y为氢原子，必要时由1－3个卤原子取代的1－4碳烷基，3－6碳环烷基，烷氧烷基，其中两个烷基部分均含1－3碳，苯基，苄基或4－6园杂环基，其中包括1－3个选自氧和／或硫和／或氮的杂原子。

R_{13}、R_{14}、R_{15}相互独立地代表氢原子，卤原子，1－3碳烷基，2－4碳烯基或2－4碳炔基，和／或式（IV）的化合物和／或Folpet和／或Captofol和／或Iprodione和／或Nystatine和／或Quintozene和／或3，4－二乙氧基苯基－异丙基－氨基甲酸酯。

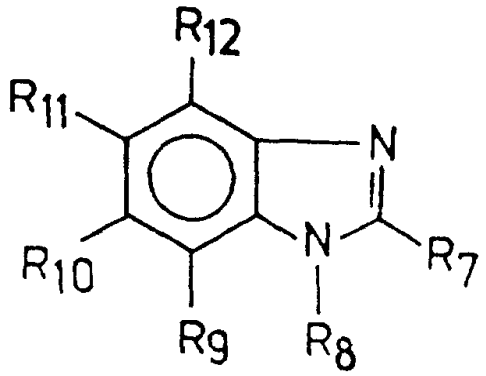
2．权利要求1的组合物，其中分别以比例10：1－1：10和10：1：1－1：10：10包括式（I）化合物（式（I）中R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6和n同权利要求1定义）和Triforine或铜－氧－quinolate或cycloheximide或Mancozeb和／或Carbendazim作为活性成分。

3。权利要求1的组合物，其中以比例10：1－1：10包括式（I）化合物（式（I）中R_1，R_2，R_3，R_4，R_5和R_6和n同权利要求1定义）和Triforine或Carbendazim作为活性成分。

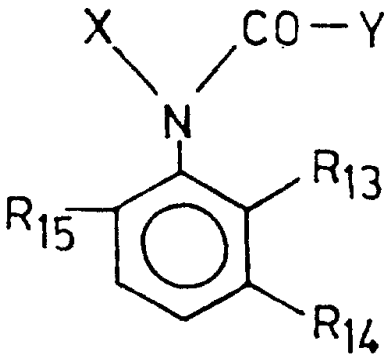
4．权利要求1的组合物，其中以比例10：1：1－1：10：10包括式（I）化合物（式（I）中R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6和n同权利要求1定义）和Carbendazim和Triforine作为活性成分。



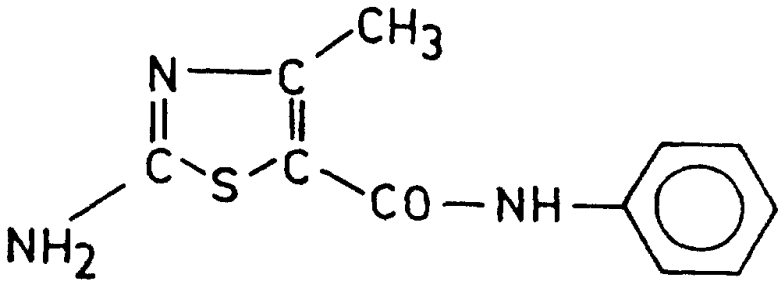
(I)



(II)



(III)



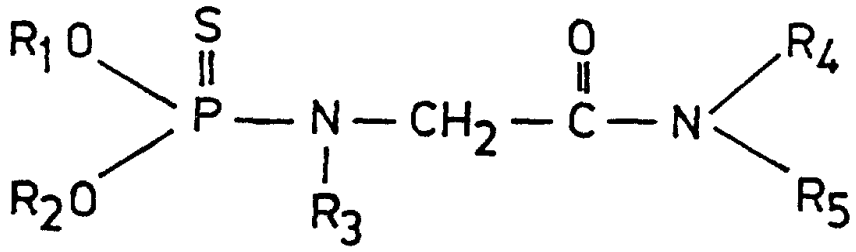
(IV)

说　　明　　书

含两种或三种活性成分的协同杀菌和杀螨组合物

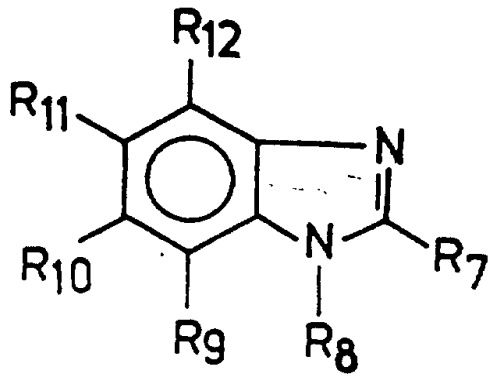
本发明涉及含两种或三种活性成分的协同杀菌和杀螨组合物。

本发明化合物以0。001－95%（重）的总量和分别为10：1－1：10和20：1：1－1：10：10的比例含式（I）的N－（亚）烷基－N－（O，O－双取代硫代磷酰）－N'N'－双取代甘氨酰胺。



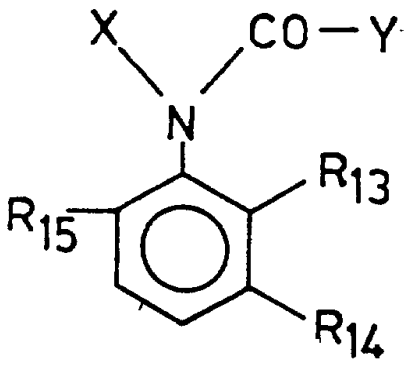
（I）

和Triforine（N，N'－双（1－甲酰基－2，2，2－三氯乙基）哌嗪）和／或铜－氧－quinolato和／或cycloheximide（4－／（2R）－2－／（1S，3S，5S）－（3，5－二甲基－2－氧代环已基）／－2－羟乙基／－哌啶－2，6－二酮）或Mancozeb（／Mn＋Zn／亚乙基双二硫代氨基甲酸盐）和／或式（II）或苯并咪唑衍生物



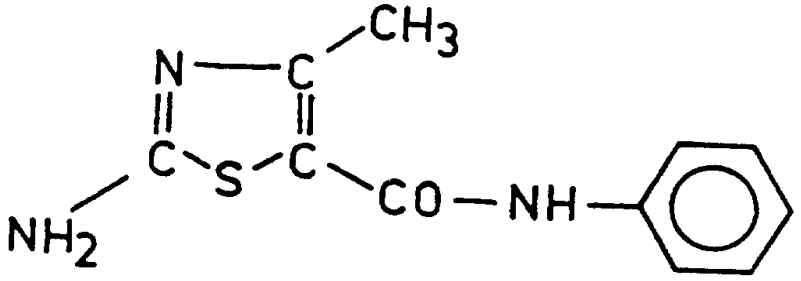
(II)

和／或式（Ⅲ）的苯基酰胺衍生物



(III)

和／或式（Ⅳ）的F－849



(IV)

和／或 Folpet（N－（三氯－甲基硫代）－邻苯二甲酰亚胺）和／或Captafol （N－（1，1，2，2－四氯－乙基硫代）－四氢－邻苯二甲酰亚胺和／或Iprodione（1－异丙基－氨基甲酰基－3－（3，5－二氯苯基）－乙内酰脲）和／或Nystatine和／或Quitozene（五氯－硝基苯），和／或S－39475（3，4－二乙氧基苯基－异丙基－氨基甲酸酯）作为活性成分而与已知固态或液态载体或稀释剂和其它载体，如乳化，分散，湿润，稳定剂和活性增强剂混用。

式（I）的N－（亚）烷基－N－（O，O－双取代硫代磷酰）－N，N'－双取代甘氨酰胺已记述于HU－PS No. 194258中并可广泛施用于各种水果（如苹果，梨，杏，桃，李，葡萄），蔬菜（如豆，大豆），作物（如啤酒花）和观赏植物（如玫瑰，扶郎花，石竹）而防止其不同虫害，如植物螨菌体的丁咬，各种昆虫，如植物虱，green flies，蝇，蛾，以及防止某些植物生菌，如Phytophtora infestants，Botrytis cynerea，Podosphera leacotricha，Uromyces appendiculatus，Erwinia Caraptuvora，Erysiphe graminis，Khaseia oryzae，Helminthosporium Carbonum。

含氟氨灵作为活性成分的杀菌组合物（Saprol）用于果园（如苹果），葡萄园，冬小麦和啤酒花作物而防止粉霉，用于核果而防止丛梗孢感染和幼芽病害，用于观赏植物如石竹而防止石竹

rust。

（8—氧代喹啉）的铜络合物的保护性杀菌活性已首先由Powell说明（Phytopathology，36，P．573，／1946）。

含放线菌酮 作活性成分的杀菌组合物已建议用于防止植物上的植物生菌。

含代森锰锌作活性成分的杀菌组合物可用于防止由菌引起的不同病害，粉霉除外，首先可用于喷雾防止苹果痂，梨痂，杏褐腐，桃和樱桃red fire病，葡萄downy霉和石竹rust并可进行春冬谷物和向日葵的种子敷裹而防止黑粉菌，一般与Chinoin Fundazol并用。

含式（II）的苯并咪唑衍生物的杀菌组合物用于农业和园艺业。例如含Carbendazim（苯并咪唑—2—基—氨基甲酸—甲基酯）作为活性成分的Kolfugo 250FW组合物（其杀菌活性见于US—PS No。3647443）用于秋春谷物而防止谷物粉霉和镰孢腐，用于制糖甜菜而防止cercospora leaf spot 和不同的向日葵plate病害。而且，可用含Thiabendazole（2—（噻唑—4—基）—苯并咪唑）作为活性成分的Tecto 450FW组合物防止马铃薯的不同生长期病害并可通过土壤防止各种菌感染根，例如防止镰孢和丝核菌。

式（III）的苯基酰胺衍生物可为酰基丙氨酸衍生物，例如Methalaxyl（N—（2—甲氧基—乙酰基）—N—（2，6—二甲苯基）—D，L—丙氨酸甲酯），Benalaxyl

（N—苯基乙酰基—N—（2，6—二甲苯基）—D，—L—丙氨酸甲酯）或Furalaxyl（N—（2—糠酰）—N—（2，6—二甲苯基）—D，L—丙氨酸甲酯；乙酰胺衍生物，例如Ofurace（2—氯—N—（2，6—二甲基苯基）—N—（四氢—2—氧—3—呋喃基）—乙酰胺）或Oxadixyl（N—（2，6—二甲基苯基）—2—甲氧基—N—（2—氧—3—噁唑烷基）—乙酰胺）；carboxamide 衍生物，例如Cyprofuram（N—（3—氯苯基）—N—（四氢—2—氧—3—呋喃基）—环丙烷carboxamide），作为内吸杀菌剂，例如Ridomil，Galben，Fongarid，Caltan，Sandofan Vinicur的活性成分，这些杀菌剂首先可用于防止Oomycetes fungi，特别是用于农业和园艺业。这些活性成分，组合物和其应用已见于例如Pesticide Manual，1983。含邻苯二甲酰亚胺衍生物，例如Folpet或Captofol的杀菌组合物（例如Buvicid，Folpan，Ortho—Phaltan，Difolatan）可用于保护葡萄和各种水果以及蔬菜免受菌害，粉霉除外。

含Iprodione或Quintozene作为活性成分的杀菌组合物（例如Rovral，Botrilex）可用于防治谷物，蔬菜和观赏植物的菌害，例如用于防治Botrytis，Sclerotium以及Rhizoctonia菌害。

F—849和S—39475为具有杀菌活性的新化合物，其活性谱现正在研究之中。

我们已发现将首先具有杀螨活性的式（Ⅰ）化合物与一种或两种具有杀菌活性的其它化合物混合即可获得协同杀菌和杀螨组合物，其它化合物选自Triforine，铜一氧一qainolate cycloheximide，Mancozeb，式（ⅡⅠ）的苯并咪唑衍生物，式（ⅡⅠⅠ）的苯基酰胺衍生物，式（ⅠⅤ）的F－849，Folpet，Captofol，Iprodione，Nystatine或Quintozene或S－39475。

因此，本发明提出协同杀菌和杀螨组合物，其中含两种或三种活性成分，其总量为0。001－95%（重）且比例为10：1－1：10和20：1：1－1：10：10，选自式（Ⅰ）的N－（亚）烷基－N－（O，O－双取代硫代磷酰－N'，N'－双取代甘氨酰胺，其中

R_1 和R_2 相同，为必需时由一个或多个卤原子或1～3碳烷氧基取代的1－4碳烷基，3－6碳环烷基，2－6碳烯基或必要时由卤原子取代的苯基，

R_3 为1－6碳烷基，2－6碳烯基或其两个烷基部分均含1－3碳的烷氧烷基，

R_4 和R_5 相同，为1－4碳烷基，2－6碳烯基，或

R_4 和R_5 不同，为氢，1－6碳烷基，2－6碳烯基，3－6碳环烷基，苯基，苄基，由一个或两个1－3碳烷基或卤原子和／或三卤甲基取代的苯基，其两个烷基部分均含1－3碳的烷氧烷基，式－（CH_2）n－R_6 的基团，其中n为0－3，而R_6 为1，2，4－三唑基，3－呋喃基，2－呋喃基，2－噻吩基，吡咯烷基，吡喃基，吡啶基，2－咪唑基，2－咪唑－4－基，哒唑基，噻二唑

基，哌啶基，吗啉基，吡丙啶基，硫代戊环基，1，3—二氧戊环基或

R_4 和 R_5 一起与相邻氮原子形成六亚甲基亚氨基，

和Triforine和/或铜—氧—quinolate或cycloheximide和/或Mancozeb和/或式（II）的苯并咪唑衍生物，其中

R_7 为必要时由一个或多个卤原子取代的1—6碳烷基，必要时由甲氧羰基取代的氨基，氰基，式CS—NH—R'的基团，其中R'为氢原子，1—4碳烷基，2—4碳烯基，炔基，烷氧羰基，环烷基，芳基或酰基，而且R^7 还可为4—6园杂环基，其中包括1～3个选自氧和/或硫和/或氮的杂原子，

R_8 为氢，—CO—NH—C_4H_9，—CO—NH—$(CH_2)_5$—CN，苯甲酰氧基或式SO_2—R"的基团，其中R"为由一个或多个卤原子取代的1—4碳烷基，环烷基，必要时由一个或两个烷基取代的氨基；或4—6园杂环基，其中含1—3个选自氧和/或硫和/或氮的杂原子，

R_9，R_{10}，R_{11} 和 R_{12} 相互独立地代表氢原子，卤原子，1—4碳烷基，2—4碳烯基，2—4碳炔基，每一个均可在必要时由一个或多个卤原子取代，烷氧基，烯氧基，炔氧基，烷硫基，烯硫基，炔硫基，烷氧羰基或酰基，每一个最多含6碳，芳基，硝基，氰基，异氰酰，硫氰酰，异硫氰酰，氨基，氨磺酰，芳氧基，烷基—SOn，芳基—SOn—，其中n为0—2，

和/或式（III）的苯基酰胺衍生物，其中

X为氢原子，烷氧羰基—烷基，其两个烷基部分含1—3碳，四

氢—2—氧—3—呋喃基，2—氧—3—噁唑烷基，3—甲基—4，5—异噁唑—二酮—亚氨基，

Y为氢原子，必要时由1～3个卤原子取代的1—4碳烷基，3—6碳环烷基，烷氧烷基，其中两个烷基部分均含1—3碳，苯基，苄基或4—6园杂环基，其中包括1—3个选自氧和/或硫和/或氮的杂原子。

R_{13}，R_{14}，R_{15}相互独立地代表氢原子，卤原子，1—3碳烷基，2—4碳烯基或2—4碳炔基，和/或式（IV）的F—849和/或Folpet和/或Captofol和/或Iprodione和/或Nystatine和/或Quintozene和/或S—39475，并与已知固态或液态载体和/或稀释剂和必要时的其它添加剂，例如乳化，分散，润湿，稳定剂和活性增强剂混用。

本发明组合物中的载体可为活性成分可与其混合配制而促使其施用于处理点的任何材料，如施用于植物，种子或土壤，或促使贮存，运输或处理。载体可为固态或液态，包括常态为气态但已压缩成液态的材料以及常用于配制杀虫和杀菌组合物的任何载体。

适宜固态载体包括例如合成硅酸盐，硅藻土，滑石。

适宜液态载体包括例如必要时卤代的烃芳烃，二甲基甲酰胺。

农用组合物常以浓缩态制成并运输，而由用户在施用前稀释。存在少量为表面活性剂的载体可促使这一过程。

表面活性剂可为乳化剂，分散剂或润滑剂，可为非离子类或离子类。

本发明组合物可配制成例如可润湿粉，粉剂，颗粒，溶液，乳

油，乳液，悬浮液，悬浮浓缩物。优选为乳油，可润湿粉和粉剂。

本发明还提出控制虫和菌的方法，其中包括将足够量的本发明组合物施用于植物。

在本发明组合物中用作活性成分之一的式（Ⅰ）优选化合物列于下表Ⅰ。

本发明杀菌和杀螨组合物由下述非限制性实例加以说明。除另有说明而外，实例中成分量均以%（重）给出。

表　1

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
1	乙基	乙基	乙基	苯基	甲基
2	〃	〃	〃	〃	乙基
3	〃	〃	〃	〃	异丙基
4	〃	〃	烯丙基	烯丙基	H
5	〃	〃	〃	异丙基	苯基
6	〃	〃	异丙基	苯基	异丙基
7	氯乙基	氯乙基	烯丙基	烯丙基	H
8	乙基	乙基	乙基	2，6－二乙基苯基	H
9	〃	〃	〃	2，6－二甲基苯基	H
10	〃	〃	〃	2－甲基－6－乙基苯基	H
11	〃	〃	〃	烯丙基	烯丙基
12	〃	〃	甲基	正丙基	正丙基

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
13	乙 基	乙 基	正丙基	正丙基	正丙基
14	"	"	异丙基	"	"
15	"	"	正丁基	"	"
16	"	"	异丁基	"	"
17	"	"	乙 基	"	"
18	"	"	"	乙 基	乙 基
19	"	"	烯丙基	"	"
20	"	"	异丙基	"	"
21	"	"	烯丙基	正丙基	正丙基
22	"	"	乙 基	环己基	H
23	"	"	"	六亚甲基	H

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
24	乙基	乙基	乙基	3－氯苯基	H
25	正丁基	正丁基	"	烯丙基	烯丙基
26	异丁基	异丁基	烯丙基	"	"
27	正丙基	正丙基	乙基	"	"
28	乙基	乙基	"	3，4－二氯苯基	H
29	"	"	"	环己基	甲基
30	甲基	甲基	"	苄基	H
31	乙基	乙基	"	正丁基	正丁基
32	"	"	"	4－三氟甲基苯基	"
33	"	"	"	4－溴苯基	H
34	甲基	甲基	"	4－氟苯基	H

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
35	乙 基	乙 基	乙 基	4－甲基苯基	H
36	烯丙基	烯丙基	乙 基	烯丙基	烯丙基
37	苯基	苯 基	"	正丙基	正丙基
38	环己基	环己基	"	烯丙基	烯丙基
39	甲氧乙基	甲氧乙基	"	"	"
40	乙氧乙基	乙氧乙基	"	正丙基	正丙基
41	乙 基	乙 基	"	2，6－二乙基苯基	乙氧甲基
42	"	"	"	"	甲氧甲基
43	"	"	"	2－甲基－2－乙基苯基	"
44	"	"	"	异丙基	异丙基
45	"	"	正丙基	"	"
46	异丙基	异丙基	烯丙基	烯丙基	H

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
47	乙基	乙基	正丙基	异丁基	异丁基
48	"	"	乙基	"	"
49	"	"	"	乙基	环己基
50	"	"	正丙基	"	"
51	"	"	乙基	吗啉基	H
52	"	"	正丙基	"	H
53	"	"	乙基	哌啶基	H
54	"	"	正丙基	"	H
55	甲基	甲基	乙基	环己基	乙基
56	"	"	正丙基	"	H
57	"	"	"	苯基	异丙基
58	"	"	乙基	"	"

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
59	甲基	甲基	烯丙基	苯基	异丙基
60	"	"	正丙基	正丙基	正丙基
61	"	"	"	"	"
62	"	"	异丙基	"	"
63	"	"	烯丙基	"	"
64	"	"	乙基	异丙基	异丙基
65	"	"	正丙基	"	"
66	"	"	乙基	正丙基	正丙基
67	乙基	乙基	"	2－氯苯基	H
68	"	"	"	3－三氟甲基－4－氯苯基	H
69	"	"	"	4－三氟甲基－甲基	H

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
70	乙基	乙基	乙基	4－氯苯基	H
71	"	"	"	4－氯－苯基	H
72	"	"	烯丙基	苄基	H
73	"	"	正丙基	"	H
74	"	"	正丁基	"	H
75	甲基	甲基	乙基	异丙基	异丙基
76	"	"	正丙基	苄基	H
77	乙基	乙基	"	异丙基	苯基
78	乙基	乙基	乙氧丙基	正丙基	正丙基
79	"	"	"	苯基	异丙基
80	"	"	乙基	乙氧丙基	H

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
81	乙基	乙基	正丙基	乙氧丙基	H
82	"	"	烯丙基	"	H
83	甲基	甲基	乙基	苯基	异丙基
84	氯乙基	氯乙基	"	"	"
85	苯基	苯基	"	"	"
86	3－氯苯基	3－氯苯基	"	"	"
87	氯乙基	氯乙基	"	正丙基	正丙基
88	甲基	甲基	烯丙基	烯丙基	H
89	异丙基	异丙基	乙基	正丙基	正丙基
90	乙基	乙基	乙基	2，6－二甲基苯基	1,2,4－三唑基－1－甲基

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
91	环丙基	环丙基	甲基	环丙基	3—呋喃基
92	2—氯甲基	2—氯甲基	乙基	H	2—糠基
93	正丙基	正丙基	甲基	苄基	2—噻吩基
94	溴乙基	溴乙基	烯丙基	烯丙基	2—噻吩基
95	烯丙基	烯丙基	正己基	甲基	吡咯烷基
96	乙烯基	乙烯基	烯丙基	烯丙基	吡喃基
97	甲氧甲基	甲氧甲基	甲基	苄基	吡啶基
98	甲基	甲基	正戊基	甲基	2—咪唑基
99	烯丙基	烯丙基	乙基	乙基	2—咪唑啉—4—基
100	苯基	苯基	甲基	甲基	噁唑基

表 1（续）

号	取代基				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
101	乙 基	乙 基	乙烯基	H	噻二唑基
102	甲 基	甲 基	正戊基	苄 基	哌啶基
103	乙氧甲基	乙氧甲基	甲 基	乙 基	吗啉基
104	环己基	环己基	"	正丁基	丙啶基
105	乙 基	乙 基	正戊基	正戊基	硫代戊环基
106	正戊烯基	正戊烯基	乙 基	乙 基	1，3－二氧戊环基

实例1

乳油（35EC）

30%表I中化合物17（下称化合物I／17）和15% Carbendazim溶于包括28.5%二甲苯和28.5%二甲基甲酰胺（DMF）的混合溶剂中。向所得溶液中加6% Emulsogen IP—400（烷基酚聚乙二醇醚）和20% Emulsogen EL—400（聚乙二醇油酸酯）作为乳化剂并搅拌溶液直至变得透明后进行过滤。所得乳油含化合物I／17 Carbendazin，总量为35%且比例为6：1。

根据以上的方法但采用表I中任何其它化合物与Carbendazim，即可类似地制得35EC组合物。

实例2

可润湿粉（35WP）

在实验室混合器中于搅拌条件下将30%化合物I／17喷到熔融态的40% Sipernat 50（合成硅酸盐载体）上，然后加入5% Carbendazim 活性成分，15%硅藻土作为载体，2% Netzer IS（脂族磺酸的钠盐）作为润湿剂，3% Dispergiermittel 1494（甲酚／甲醛缩合物）和5%亚硫酸盐废液粉作为分散剂。之后将所得混合物搅拌均匀并于型号为Alpine 63C的实验室biting cross研磨机中辗细。所得可润湿粉含化合物I／17和Carbendazim，总量为35%且比例为6：1。

根据以上的方法但采用表I中任何其它化合物与Carbendazim，即可类似地制得35WP组合物。

实例3

可润湿粉（35WP）

重复实例2但用Triforine代替carbendazim 作为活性成分。所得可润湿粉含表I中一种化合物和Triforine，总量为35%且比例为6：1。

实例4

乳油（20EC）

18%化合物I／17和2%Triforine活性成分搅拌溶于42%二甲苯和30%N—甲基—吡咯烷酮混合溶剂中并搅拌加入6.5%Emulsogen IP—400和1.5% Emulsogen EL—400乳化剂后重复实例1。所得乳油中含化合物I／17和Triforine，总量为20%且比例为9：1。

实例5

可润湿粉（40WP）

在实验室混合物中于搅拌条件下将35%化合物I／17喷到熔融态的40%Sipernat 50载体上并加入5% Triforine活性成分，1%硅藻土作为载体，2% Netzer IS作为润湿剂，3% Dispergiermittel 1494和5%亚硫酸盐废液粉作为分散剂后重复实例2。所得可润湿粉含化合物I／17和Triforme，总量为40%且比例为7：1。

实例6

乳油（20EC）

重复实例4但用15%化合物I／17和5%Triforine。所得乳油含化合物I／17和Triforine,总量为20%且比例为3：1。

实例7

乳油（50EC）

45%化合物I／17和5%Carbendazim溶于25%二甲苯和17%DMF混合溶剂中并搅拌加入6%Emwlsogen IP－400和2%Emulsogen EL－400作为乳化剂后重复实例1。所得乳油含所说两种活性成分，总量为50%且比例为9：1。

根据以上的方法但采用表I中任何其它化合物和Carbendazim作为活性成分，即可类似地制得50EC组合物。

实例8

乳油（25 EC）

20% 化合物I／17和5%Triforine活性成分搅拌溶于37%二甲苯和30%N－甲基－吡咯烷酮混合溶剂中并搅拌加入5%Emulsogen IP－400和3%Emulsogen EL－400乳化剂后重复实例1。所得乳油中含化合物I／17和Triforine，总量为25%且比例为4：1。

实例9 可润湿粉（25 WP）

在实验室混合器中于搅拌条件下将15%化合物I／17喷到50%Sipernat 50载体上并加入10%Triforine活性成分，15%硅藻土作为载体，2%Netzer IS作为润湿剂，4%Dispergiermittel 1494和

4%亚硫酸盐废液粉作为分散剂后重复实例2。所得可润湿粉含化合物I／17和Triforine，总量为25%且比例为3：2。

实例10　　可润湿粉（25 WP）

重复实例9但采用各为12.5%的两种活性成分。所得可润湿粉含化合物I／17和Triforine，总量为25%且比例为1：1。

实例11

可润湿粉（50 WP）

在实验室混合器中于搅拌条件下将20%化合物I／17喷到30%Sipernat 50载体上并加入30%Triforine 活性成分，10%硅藻土作为载体，2 %Netzer IS作为润湿剂，2%Dispergiermittel 1494和6%亚硫酸盐废液一粉作为分散剂后重复实例2。所得可润湿粉含所说两种活性成分，总量为50%且比例为2：3。

实例12

（可润湿粉（50 WP）

重复实例11但采用15%化合物I／17和35% Triforine作为活性成分。所得可润湿粉含所说两种活性成分，总量为50%且比例为3：7。

实例13

可润湿粉（77 WP）

在实验室混合器中7%化合物I／17，70%Triforine，13%Sipernat 50作为载体，2%Notzer IS作为润湿剂，3%Dispergiermittel 1494

和5%亚硫酸盐废液粉作为分散剂混合后于Alpine 63C型研磨机中辗细。所得可润湿粉含所说两种活性成分，总量为77%且比例为1：10。

实例14

乳油（35 EC）

25%化合物I／17，5%Carbendazim和5%Triforine 活性成分溶于32%二甲苯和25%DMF混合溶剂中并向该溶液中加入6%Emulsogen LP－400和2%Emulsogen EL－400后重复实例1。所得乳油含所说三种活性成分，总量为35%且比例为5：1：1。

根据以上的方法但采用表I中任何其它化合物与Carbendazim和Triforine，可类似地制得含三种活性成分的35EC组合物。

实例15

可润湿粉（35 WP）

在实验室混合器中25%化合物I／17，5%Carbendazim和5%Triforine，5%Supernat 50%和20%硅藻土作为载体，2 %Netzer IS作为润湿剂，3%Dispergiermittel 1494和5%亚硫酸盐废液粉作为分散剂混合后于Alpine 63C型研磨机中辗细。所得可润湿粉含所说三种活性成分，总量为35%且比例为5：1：1。

根据以上的方法但采用表I中任何其它化合物与Carbendazim和Triforine，可类似地制得含三种活性成分的

35WP组合物。

实例16

乳油（60 EC）

50%化合物I／17，5%Carbendazim和5%Triforine活性成分溶于16%二甲苯和16%Isoforone（3，5，5—三甲基—环己—2--烯—酮，GBP No.2029415）混合溶剂中并向该溶液中加入6%Emulsogen IP—400和2%Emulsogen EL—400后重复实例1。所得乳油含化合物I／17，Carbendazim和Triforine，总量为60%且比例为10：1：1。

实例17

可润湿粉（84 WP）

在实验室混合器中4%化合物I／17，40%Carben—dazim和40%Triforine、8%Sipernat 50作为载体，1.5%Netzer IS作为润湿剂，2.5%Dispergiermittel 1494和4%亚硫酸盐废液粉作为分散剂混合后于Alpine 63C型研磨机中辗细。所得可润湿粉含化合物I／17，Carbendazim和Triforine，总量为84%且比例为1：10：10。

按上述实例1—17制得的组合物的杀菌和杀螨活性由下述生物实例说明。

实例18

以比例9：1，7：1，和3：1含化合物I／17和

Triforine的实例4，5和6的组合物在成片前夕以2mg活性成分／l的浓度与含水琼脂培养基混合。两种活性成分分别试验，浓度为0．2－10mg活性成分／l，配方形式按实例4和5配制。

从温室中生长的植物中取出4种不同的粉霉－conidia并于放在琼脂片上的cellophane膜上进行试验。试验按Gy．Sz．Nagy的方法（Novenyvedelem，XI．（9），／1975／，397－400）进行。所得结果以相对于未处理对照品的抑制%计。

组合物的期望效果（协同效果）按Colby用下式计算：

$$效率\%(Ei)=X+Y-\frac{XY}{100}$$

其中

X为活性成分A以p（kg／ha）的量使用时的效果，以对照品的百分比计算，

Y为活性成分B以q（kg／ha）的量使用时的效果，以对照品百分比计算，

E_i为A＋B以p＋q（kg／ha）的量使用时的协同效果，以对照品的百分比计算。

计算和实测结果列于下表II

表 2

No.	活性成分		比例	不同粉霉菌的抑制%											
				Sphaerotheca fuliginea			ERISIPHE								
							betae			heraclei			graminis		
	名	量 mg/l		计算效果	实测效果%	剩余效果	计算效果	实测效果%	剩余效果	计算效果	实测效果%	剩余效果	计算效果	实测效果%	剩余效果
1	I/17	10			0			0			0			0	
2	Triforine	0.2			17			0			0			0	
		0.25			33			67			0			0	
		0.5			57			88			70			27	
3	Triforine+ I/17	0.2													
		1.8	1:9	17	70	53	0	99	99	0	99	99	0	99	99
4	Triforine+ I/17	0.25													
		1.75	1:7	33	80	47	67	99	32	0	99	99	0	99	99
5	Triforine+ I/17	0.5													
		1.5	1:3	57	100	43	88	100	12	70	100	30	27	100	73

上表ＩＩ的数据清楚地表明本发明杀菌剂对所有4种粉霉菌均有显著的协同活性。

实例１９

对Ｃｏｌｌｅｔｏｔｒｉｃｈｕｍ ａｔｒａｍｅｎｔａｒｉｕｍ的杀菌活性

重复实例１８但采用含本发明实例７－１２的组合物的琼脂培养基而用Ｃｏｌｌｅｔｏｔｒｉｃｈｕｍ ａｔｒａｍｅｎｔａｒｉｕｍ菌进行感染。计算和实测数据列于表ＩＩＩ。

表 3

No.	活性成分 名	活性成分 量 mg/l	比例	小片区域生长抑制% 计算效果%	小片区域生长抑制% 实测效果%	小片区域生长抑制% 剩余效果%
1	I/17	25			30	
		22.5			28	
		20			27	
		15			23	
		12.5			21	
		10			19	
		7.5			12	
2	Triforine	2.5			4	
		5.0			17	
		10			26	
		12.5			28	
		15			29	
		17.5			31	
		25			35	
3	I/17 +	22.5				
	Triforine	2.5	9:1	30.9	42	11.1
4	I/17 +	20				
	Triforine	5	4:1	39.4	52	12.6

表 3（续）

	活性成分		比例	小片区域生长抑制%		
	名	量 mg/l		计算效果%	实测效果%	剩余效果%
5	I/17 +	15				
	Triforine	10	3:2	43.0	63	20.0
6	I/17 +	12.5				
	Triforine	12.5	1:1	43.1	69	25.9
7	I/17 +	10				
	Triforine	15	2:3	42.5	57	14.5
8	I/17 +	7.5				
	Triforine	17.5	3:7	39.3	55	15.7

上表ＩＩＩ的数据清楚地表明本发明杀菌剂对Ｃｏｌｌｅｔｏｔｒｉｃｈｕｍ　ａｔｒａｍｅｎｔａｒｉｕｍ　具有显著的协同活性。该活性在Ｉ／１７和Ｔｒｉｆｏｒｉｎｅ比例为１：１时达到最大值。

实例２０

对葡萄粉霉的杀菌活性

包括表Ｉ化合物并与Ｃａｒｂｅｎｄａｚｉｍ或与Ｔｒｉｆｏｒｉｎｅ　混用的组合物对葡萄粉霉的杀菌活性在小片葡萄园中试验。试验用实例１－３的组合物重复进行３次。活性成分也是以实例１－３的３５　ＥＣ和３５　ＷＰ配方形式分别进行试验。

含两种活性成分的组合物的期望效果由Ｃｏｌｂｙ式计算（见实例１８）。

计算和实测数据列于下表ＩＶ。

表 4

活性成分		对粉霉(Uncinula necator)的活性				
名	量 mg/l	感染叶 %	相对于对照品的感染 %	计算效果 %	实测效果 %	剩余效果 %
I/17	350	59	86		14	
	300	61	88		12	
I/3	350	57	83		17	
	300	60	87		13	
I/56	350	54	78		22	
	300	53	76.8		23	
Carbendazim	350	29	42		58	
	50	56	81		19	
Triforine	350	8	12		88	
	50	54	78		22	
I/17 +	300 +					

表 4（续）

活性成分		对粉霉（Uncinula necator）的活性				
名	量 mg/l	感染叶 %	相对于对照品的感染%	计算效果 %	实测效果 %	剩余效果 %
Carbendazim	50	20	29	28.7	71	42.3
I/17 +	300 +					
Triforine	50	3	4	31.4	96	64.6
I/3 +	300 +					
Carbendazim	50	22	32	29.5	68	38.5
I/[illegible] +	300 +					
Triforine	50	3	4	32.1	96	63.9
I/[illegible] +	300 +					
Carbendazim	50	17	25	37.6	75	37.4

表 4（续）

活性成分		对粉霉（Uncinula necator）的活性				
名	量 mg/l	感染叶 %	相对于对照品的感染%	计算效果 %	实测效果 %	剩余效果 %
I/56 +	300 +					
Triforine	50	2	3	39.9	97	57.1
未处理对照品		69	100		0	

上表ⅠⅤ的数据清楚地表明首先已知其杀螨活性的表Ⅰ化合物具有弱杀菌活性（12－33%），Carbendazim的杀菌活性稍高（19－58%），已知为杀菌化合物的Triforine用量为350g／ha时的活性为88%且用量为50g／ha时的活性为22%。但是，如将 表Ⅰ化合物与Carbendazim或与Triforine以比例6：1混用，则在处理葡萄粉霉时就出现显著协同效果（剩余效果）（37.4－64.6%）。

实例21

对苹果粉霉的杀菌活性

在35m² 小片区域种植的Jonathan和Starking苹果树于7月27日用喷雾器处理苹果粉霉（Podosphaera lencotricha ），药用量为700l／ha，含350g／ha活性成分，分别按实例14和15制成35EC和35WP配方。结果于8月17日以25－25株的感染程度为基础进行评估。

活性成分也是按实例14和15配制的配方形式分别进行试验。

含三种活性成分的组合物的期望效果以Colby式按以下方式计算：

$$E_i = X + Y + Z - \frac{XY + XZ + YZ}{1000} + \frac{XYZ}{10000}$$

其中

X为活性成分A以p（kg／ha）的量使用时的效果并以对照

品的百分比表示，

Y为活性成分B以q（kg／ha）的量使用时的效果并以对照品的百分比表示，

Z为活性成分C以r（kg／ha）的量使用时的效果并以对照品的百分比表示，

E_i为活性成分A，B和C以p＋q＋r（kg／ha）的量使用时的计算效果并以对照品的百分比表示。

计算和实测结果列于表V。

表 5

活性成分		比例	对苹果粉霉的活性				
名	量 mg/l		感染叶 %	相对于对照品的感染%	计算效果%	实测效果%	剩余效果%
I/17	350		13.9	41		59	
	250		19.4	57		43	
I/3	350		14.3	42		58	
	250		20.4	60		40	
I/56	350		15.0	44		56	
	250		20.8	64		36	
Carbendazim	350		13.2	39		61	
	50		28.9	85		15	
Triforine	350		14.5	43		57	
	50		30.7	90		10	
I/17 +	250 +						

表 5（续）

活性成分		比例	对苹果粉霉的活性				
名	量 mg/l		感染叶 %	相对于对照品的感染 %	计算效果%	实测效果%	剩余效果%
Carbendazim+	50 +						
Triforine	50	5:1:1	0	0	67.4	100	32.6
I/3 +	250 +						
Carbendazim+	50 +						
Triforine	50	5:1:1	0.7	2	64.4	96	33.6
I/56 +	250 +						
Carbendazim+	50 +						
Trifprine	50	5:1:1	1.7	5	60.5	95	34.5
未处理对照品			34.06	-			

上表V的数据清楚地表明含表I化合物，或Carbendazim或Triforime 作为活性成分的组合物用量为350g时具有大致相同的活性，但含所说三种活性成分以比例5：1：1并用的组合物则具有明显高得多的活性（95—100%），这意味着相对于计算效果的剩余效果为32－35%。

实例22

对red spider mite的杀螨活性

在35m² 小片区域种植的Jonathan和Starking苹果树于7月27日用喷雾器处理苹果的红蜘蛛蜱螨（Panonychus ulmi），药用量为700l／ha，含350g／ha活性成分，分别按实例14和15制成35EC和35WP配方。每次处理取100片叶用显微镜于7月27日（处理前），7月30日和8月3日数出蜱螨数。

活性成分也是按实例14和15配制的配方形式分别进行试验。

组合物的效率以Henderson－Tilton式（效率＝%死亡率），

$$\%死亡率=100\times\left(1-\frac{T_a\times C_b}{T_b\times C_a}\right)$$

其中

T_a＝评价时（处理后）存活蜱螨数

T_b＝试验开始时（处理前）存活蜱螨数

C_a＝评价时相对于未处理对照品存活蜱螨数

C_b＝试验开始时相对于未处理对照品存活蜱螨数

含三种活性成分的组合物的期望效果由Colby式以其单独使用时的效果（见实例21）为基础进行计算。计算和实测数据列于表VI。

表 6

活性成分		比例	对红蜘蛛的活性								
名	量 mg/l		蜱螨数/叶			效率%					
			处理前	处理后		3天			7天		
				3天	7天	计算效果%	实测效果%	剩余效果%	计算效果%	实测效果%	剩余效果%
未处理对照品			23.8	26.8	24.3						
I/17	350		14	2.4	2.1		84.8			85.3	
	250			6.2	5.5		60.5			61.2	
I/3	350		12.1	1.3	0.7		90.5			94.3	
	250			4.0	3.4		70.1			72.5	
I/56	350		16.7	2.0	0.9		89.4			94.7	
	250			5.4	4.3		71.3			74.6	
Carbendazim	350		27.2	17.0	24.2		44.5			12.9	
	50			19.5	24.7		0			0	
Triforine	350		14.[illegible]	19.7	17.8		0			0	
	50			20.1	21.2		0			0	

表 6（续）

活性成分		比例	对红蛛蜱螨的活性								
名	量 mg/l		蜱螨数／叶			效率%					
			处理前	处理后		3天			7天		
				3天	7天	计算效果%	实测效果%	剩余效果%	计算效果%	实测效果%	剩余效果%
I/17	250										
Carbendazim+	50										
Triforine	50	5:1:1	18.5	2.9	1.8	70.3	86.1	15.8	61.2	90.5	29.3
I/3+	250										
Carbendazim+	50										
Triforine	50	5:1:1	23.5	1.4	0.6	70.1	94.7	24.6	72.5	97.5	25.0
I/56+	250										
Carbendazim+	50										
Triforine	50	5:1:1	22.9	0.5	1.1	81.0	98.1	17.1	74.6	95.3	20.7

上表数据清楚地表明含表Ⅰ化合物作活性成分的组合物以350g／ha和250g／ha的量使用时具有显著杀螨活性。含Carbendazim的组合物以350g／ha的量使用时仅具有杀螨活性，而含Triforine作活性成分的组合物以两种剂量使用时无活性。包括以比例5：1：1的三种活性成分混合物的组合物具有显著的杀螨活性（86－98%），这要比期望值（计算值）高15－29%。

实例23

对葡萄蝉螨的杀螨活性。

试验用Oporto葡萄。该植物在发芽（4月18日）和2－5叶期（5月9日）进行处理。按实例1－3制成的组合物用喷枪以1000l／ha的水喷到植物上，活性成分量为350g／ha。田间评价在葡萄开花前（5月27日）进行，其中数出10×5×5mm叶面上的蝉螨数。

组合物效率%由Abbot式计算：

$$效率\% = \frac{C - T}{C} \times 100$$

其中

C＝评价时对照品上存活蝉螨数

T＝处理后存活蝉螨数

含两种活性成分的组合物的期望效果由Colby式计算（见实例18）。

计算和实测数据列于下表VII。

表 7

活性成分		比例	对葡萄蜱螨的活性			
名	量 mg/l		10X5X5 mm 叶面积上的蜱螨数	计算效果 %	实测效果 %	剩余效果 %
I/17	350		25		88.5	
	300		41		81.1	
I/3	350		16		92.6	
	300		19		91.2	
I/56	350		22		89.9	
	300		28		87.1	
Carbendazim	350		203		6.5	
	50		219		0	
Triforine	350		235		0	
	50		228		0	

表 7（续）

活性成分		比例	对葡萄蜱螨的活性			
名	量 mg/l		10X5X5 mm 叶面积上的蜱螨数	计算效果 %	实测效果 %	剩余效果 %
I/17 + Carbendazim	300 + 50	6:1	15	81.1	93.1	12.0
I/17+ Triforine	300+ 50	6:1	23	81.1	89.4	8.3
I/3+ Carbendazim	300+ 50	6:1	2	91.2	99.1	7.9
I/3+ Triforine	300+ 50	6:1	7	91.2	96.8	5.6
I/56+ Carbendazim	300+ 50	6:1	9	87.1	95.9	8.8
I/56+ Triforine	300+ 50	6:1	4	87.1	98.2	11.1
未处理对照品			217			

上表VIII数据清楚地表明含表I化合物作活性成分的组合物以350g／ha和300g／ha的量使用时均具有显著的杀螨活性，但含Carbendazim和Triforine的组合物无活性。以比例6：1含两种活性成分的组合物显示出协同活性，其程度为5.6－12%。

实例24

乳油20EC

14%化合物I／17，3%Triformie和3%铜一氧一quinolate作活性成分溶于35%二甲苯和35%二甲亚砜混合溶剂中并向所得溶液中加6%Atlox4851B（烷基一芳基磺酸钙）和4%Atlox4857B（乙氧基化脂肪酸）作为乳化剂后重复实例1。所得乳油含化合物I／17，Triforine和铜一氧一quinolate，总量为20%且比例为14：3：3。

实例25

乳油60EC

20%化合物I／17，15%Triforine和25%铜一氧一quinolate溶于包括14%二甲苯和20%二甲亚砜的混合溶剂中并向该溶液中加4%Atlox 4851 B和2%Atlox 4857 B后重复实例1。所得乳油含化合物I／17，Triforine 和铜一氧一quinolate，总量为60%且比例为4：3：5。

实例26

可润湿粉（50 WP）

在实验室粉混合器中将35%化合物I／17喷到40% Sipernat 50S载体上并加入7.5%Triforine和7.5%Thiabendazole（2－／噻唑－4－基／－苯并咪唑）作为活性成分，2%Netzer IS作为润湿剂，3%Dispergiermittel 1494和5%亚硫酸盐废液粉作为分散剂后重复实例2。所得可润湿粉包括化合物I／17，Triforine和Thiabendazole，总量为50%且比例为14：3：3。

实例27

可润湿粉（46 WP）

重复实例26但采用30%化合物I／17，8% Triforine和8%Thiabendazole，44% Sipernat 50S，1.5%Netzer IS，3.5%Dispergiermitfel 1494和5%亚硫酸盐废液粉。所得可润湿粉包括化合物I／17，Triforine和Thiabendazole，总量为46%且比例为3.75：1：1。

实例28

乳油（70 EC）

34.3%化合物I／17，14.7%Triforine和21%Methalaxyl（N－／2－甲氧基乙酰基／－N－／2，6－二甲苯基）－D，L－丙氨酸甲酯）活性成分搅拌溶于24%N－甲基吡咯烷酮并加入5%Emulsogen IF－400和1%Emulsogen EL－400作为乳化剂后重复

实例1。所得乳油含化合物I／17，Triforine和Methalaxyl，总量为70%且比例为4，9：2，1：3。

实例29

乳油（55 EC）

24%化合物I／17，20%Triforine和10%Mothalaxyl活性成分溶于40%N—甲基吡咯烷酮并加入4%Emulsogen IP—400和1%Emulsogen EL—400作为乳化剂后重复实例1。所得乳油含化合物I／17，Triforine和Methalaxyl，总量为55%且比例为2．5：2：1。

实例30

乳油（50 EC）

24。5%化合物I／17，10．5%Triforine和15%Benalaxyl（N—苯基乙酰基—N—／2，6—二甲苯基）—D，L—丙氨酸甲酯）活性成分搅拌溶于22%aromatol和20%二氯甲烷混合溶剂中并加入6。5%Emulsogen IP—400和1。5%Emulsogen EL—400作为乳化剂后重复实例1。所得乳油含化合物I／17 Triforine和Benalaxyl，总量为50%且比例为4．9：2．1：3。

实例31

乳油（43 EC）

35%化合物I／17，5%Triforine和3%

Ofurace（2一氯一N一/2，6一二甲基一苯基/一N一四氢一2一氧一3一呋喃基一乙酰胺）活性成分溶于25%二甲苯和25%DMF混合溶剂中并向该溶液中加入6%Emulsogen IP—400和1%Emalsogen EL—400后重复实例1。所得乳油包括化合物I/17，Triforine和Ofurace 活性成分，总量为43%且比例为11.7：1.7：1。

实例32

乳油（46 EC）

28%化合物I/17，6%Triforine和4%Ofurace活性成分溶于22%aromatol和22%DMF混合溶剂中并向该溶液中加入7%Emulsogen IP—400和1%Emalsogen EL—400后重复实例1。所得乳油包括化合物I/17，Triforine和Ofurace 活性成分，总量为46%且比例为14：3：7。

实例33

乳油（60 EC）

42%化合物I/17，9%Triforine和9%Ofurace 活性成分溶于10%二甲苯和24%二氯甲烷混合溶剂中并向该溶液中加入4.5%Emulsogen IP—400和1.5%Emulsogen EL—400后重复实例1。所得乳油包括化合物I/17，Triforine和Ofurace 活性成分，总量为60%且比例为14：3：3。

实例34

乳油（65 EC）

24.5%化合物I／17，10.5%Triforine和30%ofurace 活性成分溶于10%二甲苯和17%二氯甲烷混合溶剂中并向该溶液中加入6.5%Emulsogen IP—400和1.5%Emalsogen EL—400后重复实例1。所得乳油包括化合物I／17，Triforine和ofurace 活性成分，总量为65%且比例为4.9：2.1：6。

实例35

乳油（50 EC）

24.5%化合物I／17，10.5%Triforine和15%Oxadixyl（N—／2，6—二甲基—苯基／—2—甲氧基—N— ／2—氧—3—噁唑烷基／—乙酰胺）活性成分溶于22%aromatol和20%二甲亚砜混合溶剂中并向该溶液中加入1%Tensiofix 7416（辛基酚聚乙二醇醚）和77%Tensiofix 7438（壬基酚聚乙二醇醚）乳化剂后重复实例1。所得乳油中包括化合物I／17，Triforine和Oxadixyl 活性成分，总量为50%且比例为4.9：2.1：3。

实例36

乳油（50 EC）

24.5%化合物I／17，10.5%Triforine和15%Cyprofuram（N—／3—氯苯基／—N—／四氢—

2—氧—3—呋喃基/—环丙烷Carbaxamide)活性成分溶于22%aromatol和22%环己酮混合溶剂中并向该溶液中加入2%Tensiofix 7416和6%Tensiofix 7438 乳化剂后重复实例1。所得乳油中包括化合物I/17，Triforine和Cyprofaram 活性成分，总量为50%且比例为4.9:2.1:3。

实例37

乳油(65 EC)

24.5%化合物I/17，10.5%Triforine和30%Cyprofaram 活性成分溶于15%aromatol和12%环己酮混合溶剂中并向该溶液中加入3%Tensiofix 7416和5%Tensiofix 7438 乳化剂后重复实例1。所得乳油中包括化合物I/17，Triforine和Cyprofaram 活性成分，总量为65%且比例为4.9:2.1:6。

实例38

对peronospora(Plasmopara halstedii)的杀菌活性，(治疗处理)

感染了peronospora的向日葵植物用组合物水溶液处理，组合物按实例4配制但仅含一种活性成分，即化合物I/17，或Triforine或铜—氧—quinolate，量为30—200mg/l，并且还用实例24制得的组合物水溶液处理，其中含三种活性成分混合物，浓度为100—200mg/l。植物于潮湿室中保持24小时后组合物的活性以其抑制Plasmopara

halstedii孢子形成的效果为基础进行评价。处理，杀菌活性评价和计算按Oros和Viraηy的方法进行（Annals of Applied Biology（Cambridge），110，/1978/，53－63）。试验中所用活性成分，其量和比例，相对于未处理对照品的孢子形成抑制%以及含三种活性成分组合物效率提高百分比列于下表VIII。

效率的增加，即协同效果是按以下两种方法进行的：

A）将混合物的效率与混合物最有效成分的效率进行比较，剩余效果以%给出，或

B）期望效果由Colby式计算并将其与实测效果比较。

表 8

NO.	活性成分 名	活性成分 量 mg/l	孢子形成抑制 %	效率提高% A %	效率提高% B 计算效果%	效率提高% 剩余效果%
1	I/17	200	26			
	I/17	140	14			
	I/17	100	7			
	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
2	Triforine	200[X]	51			
	"	100	22			
	"	50	5			
	"	30	0			
3	铜一氧一quinolate	200	40			
	铜一氧一quinolate	100	6			
	铜一氧一quinolate	50	0			
4	1+2+3(14:3:3)	200	72	+21	14	58
	1+2+3(14:3:3)	100	48	+26	3	45

X 在向日葵植物上引起植物毒性症。

上表数据清楚地表明含三种活性成分的实例24的组合物对peronospora具有显著协同活性，这是与Triforine比较，Triforine在含一种活性成分的组合物中最有效，还与由Colby式计算的期望效果比较。

实例39

对peronospora的杀菌活性（叶处理）

重复实例38但用实例5配制的组合物的水悬浮液进行处理，只是仅含一种活性成分，即化合物I／17，Triforine或Thiadazole，浓度为30－200mg／l并用含三种活性成分按实例26和27制成制剂的水悬浮液处理。

所得结果列于下表IX。

表 9

No.	活性成分		孢子形成抑制%	效率提高%		
	名	量 mg/l		A %	R 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	200	26			
	I/17	140	14			
	I/17	100	7			
	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
2	Triforine	200[x]	51			
	Triforine	100	22			
	"	50	5			
	"	30	0			
3	Thiabendazole	200	10			
	""	100	3			
	"	30	0			
4	1+2+3(14:3:3)	200	61	+10	14	47
	1+2+3(14:3:3)	100	24	+ 2	3	21
	1+2+3(3.75:1:1)	100	20	- 2	0	20

X 同表8

上表数据清楚地表明含一种活性成分的组合物即使在200mg／l浓度时对peronospora也只有弱活性，只是Triforine除外，Triforine在该浓度下显示出中等杀菌活性，但对向日葵有害。在含三种活性成分的组合物中，实例26的组合物在以200mg／l的量使用时有效，而又不引起植物毒性症。

实例40

对peronospora的杀菌活性（根除效果）

从向日葵植物的下胚轴上切下10mm片并放在实例7制得的组合物的水溶液中浮1小时，组合物中仅包括一种活性成分，即化合物I／17，Triforine或Methalaxy 并且放在实例28制得的含三种活性成分的组合物的水溶液中浮1小时，组合物中活性成分浓度为5．3－100mg／l。然后在潮湿室中让切片培养24小时，之后在显微镜下评价菌的thallus是否被毁。杀菌活性以相对于未处理对照品的抑制%计。

包括三种活性成分的组合物的协同效果按实例38的两种方法计算。所得结果列于下表X。

上表数据清楚地表明仅含化合物I／17或Triforine作为活性成分的组合物即使在100mg／l剂量时也只是极弱的杀菌剂。含Methalaxyl作为活性成分的组合物为中等杀菌剂。但按实例28制得含三种活性成分的组合物则即使在50mg／l浓度时也具有良好的杀菌活性并且在剂量仅为四分之一（25mg／l）时也比仅含化合物I／17或Triforine的组合物在浓度为100mg／l时杀菌活性更好。不管是与含

Methalaxyl的组合物比较或与由Colbg式计算的期望效果比较，在所有三种浓度下都存在协同效果。

实例41

对peronospora的杀菌活性（叶处理）

重复实例38但采用实例7所得组合物，其中仅含一种活性成分，即化合物I／17或Triforine或Benalaxyl，还采用实例30所得含三种活性成分的组合物，呈水溶液态，活性成分含量为25－100mg／l。所得结果列于下表XI。

表 10

No	活性成分		孢子形成抑制 %	效率提高%		
	名	量 mg/l		A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	100	30			
	I/17	50	19			
	I/17	25	11			
	I/17	12.3	6			
2	Triforine	100	37			
	"	50	18			
	"	25	7			
	"	21	5.5			
	"	10.5	1.5			
	"	5.3	0			
3	Metalaxyl	100	50			
	"	50	43			
	"	30	38			
	"	25	26			
	"	15	31			
	"	7.5	25			
4	1+2+3(4.9:2.1:3)	100	74	+24	61.9	12.1
		50	62	+20	43.2	18.8
		25	48	+18	30.9	17.1

表 11

No	活性成分		孢子形成抑制%	效率提高%		
	名	量 mg/l		A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	100	7			
	I/17	50	0			
2	Triforine	100	22			
	Triforine	25	0			
3	Benalaxyl	100	13			
	Benalaxyl	25	0			
4	1+2+3(4.9:2.1:3)	100	63	+41	0	63

上表数据清楚地表明仅含一种活性成分的组合物对peronospora的杀菌活性极差，但含三种活性成分的组合物显示出显著的孢子形成抑制%。按上述两种方法计算的协同效果也很明显。

实例42

对peronospora的杀菌活性（根除效果）

重复实例40但处理用实例41的组合物进行。所得结果列于下表XIII。

表 12

No	活性成分		抑制	效率提高%		
	名	量 mg/l	%	A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
2	Triforne	100	37			
	Triforine	21	5.5			
3	Benalaxyl	100	42			
	Benalaxyl	30	21			
4	1+2+3(4.9:2.1:3)	100	57	+15	45	12

上表数据清楚地表明按实例３０所得含三种活性成分的组合物比仅含一种活性成分的最好组合物更有效。协同效果由上述两种方法示出。

实例４３

对peronospora的杀菌活性（叶处理）

重复实例３８但采用实例７所得组合物，其中仅含一种活性成分，即化合物Ⅰ／１７或Triforine或 Ofurace，还采用实例３１，３２，和３３所得含三种活性成分的组合物，呈水溶液态，活性成分含量为２０－２００mg／l。所得结果列于下表XⅠⅠⅠ。

表 13

No	活性成分		抑制	效率提高%		
	名	量 mg/l	%	A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	200	26			
	I/17	125	12			
	I/17	100	7			
	I/17	81.4	4.1			
	I/17	73	3.6			
	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
2	Triforine	200[x]	51			
	"	125	31			
	"	100	22			
	"	50	5			
	"	20	0			
3	Ofurace	200	12			
	"	125	9			
	"	100	8			
	"	50	0			
4	1+2+3(11.7:1.7:1)	100	27	+5	4.1	22.9
	1+2+3(14:3:7)	125	79	+42	3.6	75.4
	1+2+3(14:3:3)	100	70	+48	3.0	67.0

[x] 在向日葵植物上引起植物毒性症。

上表数据清楚地表明实例３１，３２，和３３的组合物具有协同杀菌活性。该效果在实例３０和３１的组合物情况下更为强列，实例３０和３１的组合物在浓度１００－１２５ｍｇ／ｌ时比含一种活性成分在浓度２００ｍｇ／ｌ时更有效。

实例４４

对ｐｅｒｏｎｏｓｐｏｒａ的杀菌活性（根除效果）

重复实例４０但采用实例７所得组合物，其中仅含一种活性成分，即化合物Ｉ／１７或Ｔｒｉｆｏｒｉｎｅ或ｏｆｕｒａｃｅ，还采用实例３４所得含三种活性成分的组合物，呈水溶液态，活性成分含量为２０－Ｊ２５ｍｇ／ｌ。所得结果列于下表ＸＩＶ。

表 14

No	活性成分		抑制 %	效率提高%		
	名	量 mg/l		A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	125	32			
	I/17	50	19			
	I/17	47	18			
2	Triforine	125	43			
	Triforine	25	7			
	Triforine	20	5			
3	Ofurace	125	80			
	Ofurace	60	58			
	Ofurace	58	56			
4	1+2+3(4.9:2.1:6)	125	89	+9	78.1	10.9

上表数据清楚地表明含三种活性成分的实例３４组合物具有比已知并广泛采用的含ｏｆｕｒａｃｏ作为活性成分的组合物更好的杀菌活性。

实例４５

对ｐｅｒｏｎｏｓｐｏｒａ的杀菌活性（根除效果）

重复实例４０但采用实例７所得组合物，其中仅含一种活性成分，即化合物Ｉ／１７或Ｔｒｉｆｏｒｉｎｅ或ｏｘａｄｉｘｙｌ，还采用实例３５所得含三种活性成分的组合物，呈水溶液态，活性成分含量为２１－１００ｍｇ／ｌ。所得结果列于下表ＸＶ

表 15

No	活性成分		抑制	效率提高%		
	名	量 mg/l	%	A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
2	Triforine	100	37			
	"	21	5.5			
3	Oxadixyl	100	31			
	"	30	0			
4	1+2+3(4.9:2.1:3)	100	96	+59	24.4	71.(

上表数据清楚地表明仅包括一种活性成分的组合物的杀菌活性差差，但实例３５所得含三种活性成分的组合物因显著的协同效果对所说菌害具有近１００％的效果。

实例４６

对ｐｅｒｏｎｏｓｐｏｒａ的杀菌活性（根除效果）

重复实例４０但采用实例７所得组合物，其中仅含一种活性成分，即化合物Ｉ／１７或Ｔｒｉｆｏｒｉｎｅ或Ｃｙｐｒｏｆａｒａｍ，还采用实例３６所得含三种活性成分的组合物，呈水溶液态，活性成分含量为２１－１２５ｍｇ／ｌ。所得结果列于下表ＸＶＩ。

表　16

No.	活性成分		抑制 %	效率提高%		
	名	量		A %	B 计算效果%	剩余效果%
1	I／17	125	32			
	I／17	100	30			
	I／17	49	19			
	I／17	47	18			
2	Triforine	125	43			
	Triforine	100	37			
	Triforine	25	7			
	Triforine	21	5·5			

表 16（续）

No	活性成分		抑制 %	效率提高%		
	名	量 mg/l		A %	B 计算效果%	剩余效果%
3	Cyprofuram	125	84			
	Cyprofuram	100	80			
	Cyprofuram	57.7	51			
	Cyprofuram	30	21			
4	1+2+3(4.9:2.1:3)	100	61	-19	45.1	15.9
	1+2+3(4.9:2.1:6)	125	88	+4	62.3	25.7

上表数据清楚地表明协同效果在化合物I／17，Triforine和Cyprofaram 活性成分以4.9：2.1：6混用时出现。

实例47

对苹果和黄瓜粉霉的杀菌活性

将感染了Podosphera Leucotricha的苹果叶和感染了Sphaerotheca fuliginea 的黄瓜叶分开放入实例7所得含一种，两种或三种活性成分的组合物的15－1000mg／l水溶液中浸60分钟后放到浮在水上的聚苯乙烯球上。处理叶然后在散热光中保持2天并且用显微镜评价杀菌活性。在所有处理的50片中当conidia的形成被完全抑制（100%）时则认为该处理是成功的。所得结果列于下表XVII并且其特征为浓度间隔，其下限代表至少一种conidium已形成的值，而上限对应于达到完全抑制的浓度值。

表 17

No.	活性成分名	比例	粉霉抑制浓度 mg/l	
			苹果	黄瓜
1	I/17		500—1000	250—500
2	Triforine		125—250	125—250
3	Thiabendazole		250—500	250—500
4	I/17 +	7: 3	62·5—125	62·5—125
	Triforine	7: 5	62·5—125	62·5—125
		1: 1	125—250	125—250
		3: 7	125—250	125—250
5	I/17 +	7: 2	62—125	62·5—125
	Thiabendazole			
	I/17 +	1: 1	125—250	125—250
	Thiabendazole	2: 7	125—500	250—500
6	Triforine +	2: 1	125—250	125—250
	Thiabendazole	1: 1	125—250	125—250
		1: 2	125—250	250—500

表 17（续）

No	活性成分名	比例	粉霉抑制浓度 mg／l	
			苹 果	黄 瓜
7	1+2+3	7:3:2	31.25-62.5	16-62.5
		7:2:1	62.5 -125	31.25-125
		7:1:2	125-500	125-250
8	1+2+3	3:1:1	125-250	125-500
		5:1:4	125-250	125-250

上表数据清楚地表明包括两种或三种活性成分的组合物具有杀菌活性，即在比仅含一种活性成分，即化合物I／17和Thiabendazole的组合物低得多的剂量下也能达到100%抑制。在5种情况（I／17＋Triforine＝7：3和7：5，I／17 3＋Thiabendazole＝7：2，1＋2＋3＝7：3：2和7：2：1）下其活性比仅含Triforine的组合物好。

实例48

对Cytospora cincta的杀菌活性

将Cytospora cincta的Picnoconidium悬浮液均匀喷到马铃薯—葡萄糖培养基的表面上。表XVIII中所列每一种活性成分的25μg由50×40mm的滤纸带吸收并将两带放到呈长方形感染的培养基表面上。Petri盘在25℃培养96小时后所得结果以形成抑制区的形状为基础进行评价。表XVIII中活性成分间相互影响的情况标为“＋”。

表 18

活性成分名	I/17	混合成分	
		Triforine	I/17+ Triforine
I/17		+	
Benalaxyl			+
Cyprofuram			+
F-849	+		+
Folpet	+	+	+
Iprodione	+		+
Captafole			+
Mankozeb	+		+
Nystatine			+
Ofurace			+
Quintozene	+		+
S-39475			+

实例49

对大豆植物上蛛螨的杀菌活性

近年来除苹果作物而外蛛形螨还侵袭了大豆植物。由于大豆的重要性以及种植面积不断增加，本发明组合物的效果即用大豆进行试验。

在50 m^2 小片区域于4月24日种上大豆植物。试验于7月22日在10个不同的地点开始进行，其中数出从5棵植物上取下的2×3顶叶上的螨数。处理于7月25日进行，其中向植物喷以0.75－2.33kg／ha的组合物水溶液，组合物按实例7制得，其中仅包括一种活性成分，即化合物I／17，或Trifo－rine或铜一氧一quinolate或Methalaxyl；组合物按实例25和29制得，其中含三种活性成分，处理后3和7天用显微镜数出每次处理100片叶上存活螨数。组合物效率由实例22的Henderson－Tilton式计算。计算和实测数据如下表XIX。

表 19

No	活性成分		比例	蛛形蜱螨数			效率%	
	名	量		处理前	处理后3天	处理后7天	3天后	7天后
1	I/17	0·9		366	69·6	80·3	84·26	80·5
2		1·9		366	50·8	56·4	88·5	86·3
3	Triforine	0·32		366	440	413	0	0
4		0·48		366	438	410	0	0
5	Copper—oxy—quinolate	2·33		366	375	346·8	15·2	16·0
6	Metalaxyl	0·75		366	361	363	18·3	12·0
7	I/17 +	0·43		366	58·3	77·1	86·8	81·3
	Triforine +	0·32	4: 3: 5					
	Copper—oxy—quinolate	0·54						
8	I/17 +	0·64		366	35·8	26·4	91·9	93·6
	Triforine +	0·48	4: 3: 5					
	Copper—oxy—quinolate	0·80						

表 19（续）

No	活性成分 名	活性成分 量	比例	蛛形蜱螨数 处理前	蛛形蜱螨数 处理后3天	蛛形蜱螨数 处理后7天	效率% 3天后	效率% 7天后
9	I/17+	0·405		366	68·5	80·0	84·5	80·6
	Triforine +	0·324	2·5: 2: 1					
	Metalaxyl	0·162						
10	I/17+	0·60		366	17·7	17·3	96·0	95·8
	Triforine +	0·48	2·5: 2: 1					
	Metalaxyl	0·24						
11	未处理对照品			366	442	412	—	—

上表数据清楚地表明仅含Triforine或铜一氧一quinolate或Methacaxyl对蛛形螨无活性或仅具有极差的活性，但包括这些活性成分并与化合物I／17混用的组合物却具有极好的杀螨活性。含三种活性成分并且包括化合物I／17的0.405－0.43kg／ha低剂量组合物比仅含化合物I／17的0.9kg／ha组合物更为有效。而且包括化合物I／17的0.6－0.64kg／ha高剂量所说组合物要比包括化合物I／17的高3倍量（1.9kg／ha）组合物好得多。

上述实例18－23和38－49证明包括两种或三种活性成分的本发明组合物协同杀菌和杀螨活性并可以简单和经济的方式用于同时防止螨和菌。